

Synthese und Charakterisierung von ternären Halogeniden und Oxidhalogeniden der Übergangsmetalle

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der
Universität Bayreuth

vorgelegt von

Sabina Hartwig
aus Swisttal

Bayreuth 2003

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie / Chemie / Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung 07.04.2003

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums 14.07.2003

Prüfungsausschuss

Vorsitzender

Prof. Dr. P. Morys

1. Gutachter

Prof. Dr. H. Hillebrecht

2. Gutachter

Prof. Dr. S. van Smaalen

3. Prüfer

Prof. Dr. R. Kempe

4. Prüfer

Prof. Dr. K. Seifert

Meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1999 bis April 2003
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth
unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Harald Hillebrecht.

Ihm bin ich ganz besonders für die interessante Aufgabenstellung und sein stetes Interesse an der Arbeit dankbar. Sein Vertrauen und seine Bereitschaft wissenschaftliche Probleme offen zu diskutieren, haben den Fortgang und die Ergebnisse sehr gefördert.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

- Herrn Prof. Dr. Peter Morys für seine Unterstützung bei den spektroskopischen Untersuchungen
- Volker Adasch, Irene Bonn, Carsten Debusmann, Johannes Etzkorn, Knuth Gebhardt, Barbara Hirsche, Brigitte Korff, Marina Krekhova, Verena Kuntze, Stefan Lösel, Hilde Lückeroth, Rainer Lux, Falko Meyer, Wolfgang Milius, Jörg Weber und Dirk Worch, den Mitgliedern des Arbeitskreises, für die angenehme Atmosphäre sowie ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft
- Johannes Etzkorn, der stets die Zeit gefunden hat, sich geduldig meinen fachlichen und persönlichen Fragen zu widmen.
- den technischen Angestellten Lisa Herrmann, Sonja Lutschinger, Bernd Putz, Dieter Will, so wie ganz besonders Beate Bojer für ihre Unterstützung bei den praktischen Arbeiten und das positive Arbeitsklima
- den Sekretärinnen Kristin Müller und Simone Zeuschel für ihre freundliche Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten
- meinen Praktikanten Kristina Merwart, Arno Bieser, Tamas Stadler, Volker Hagen, Juliane Kristen und Kristin Schmidt für ihr Mitwirken an dieser Arbeit
- Anita Becherer für die Aufnahme der Raman-Spektren
- Olivia Albarski und Marcus Elo für das Korrekturlesen sowie Henning von Kielpinski für das Setzen und Drucken dieser Arbeit

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2 Methoden.....	4
2.1 Präparativer Teil.....	4
2.2 Analytischer Teil.....	9
2.2.1 Röntgenographische Messungen.....	11
2.2.2 IR- und Raman-Spektroskopie.....	17
2.2.3 UV-Vis-Spektroskopie.....	20
3 Ternäre Halogenide.....	23
3.1 Enneahalogenodimetallate.....	23
3.1.1 Literaturüberblick.....	23
3.1.2 Strukturen der Enneahalogenodimetallate.....	27
3.1.2.1 Der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ.....	29
3.1.2.1.1 Struktur in $P6_3/mmc$	29
3.1.2.1.2 Variante in $P6_3/m$	32
3.1.2.2 Defektvarianten des hexagonalen Perowskits.....	33
3.1.2.2.1 $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ -Typ.....	34
3.1.2.2.2 $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ -Typ.....	35
3.1.2.3 Die M_2X_9 -Einheit als Modell für Metall-Metall-Wechselwirkungen.....	36
3.1.3 Ergebnisse.....	39
3.1.3.1 Neue Enneahalogenodimetallate.....	40
3.1.3.1.1 $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	40
3.1.3.1.2 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$	45
3.1.3.1.3 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$	49
3.1.3.2 Erstmalig anhand von Einkristallstrukturanalysen charakterisierte Enneahalogenodimetallate.....	53
3.1.3.2.1 $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	53
3.1.3.2.2 $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$	58
3.1.3.2.3 $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$	62
3.1.3.2.4 $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$	65
3.1.3.2.5 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$	68
3.1.3.2.6 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	71
3.1.3.2.7 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$	74
3.1.3.2.8 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$	77
3.1.3.3 Weitere Enneahalogenodimetallate.....	80
3.1.3.3.1 $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$	80
3.1.3.3.2 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	84
3.1.3.3.3 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$	87
3.1.3.4 Geometrie des M_2X_9 -Doppeloktaeders.....	90
3.1.3.5 Weitere Ergebnisse.....	100
3.1.3.5.1 Hexahalogenometallate(IV) - K_2PtCl_6 -Typ.....	100
3.1.3.5.1.1 Cs_2WI_6	103
3.1.3.5.1.2 Weitere Hexahalogenometallate.....	106
3.1.3.6 Physikalische Untersuchungen.....	113
3.1.3.6.1 Schwingungsspektroskopie.....	113
3.1.3.6.2 UV-Vis-Spektroskopie.....	124

4 Oxidhalogenide	129
4.1 Strukturtypen	129
4.1.1 WOCl_4	130
4.1.2 NbOCl_3	131
4.1.3 NbOCl_2	132
4.1.4 FeOCl	133
4.1.5 Weitere Strukturen von Übergangsmetall-oxidhalogeniden	134
4.1.5.1 WO_2Cl_2	134
4.1.5.2 MoOCl_3	135
4.1.6 Struktursystematik der Oxidhalogenide	136
4.2 Ergebnisse	138
4.2.1 NbOI	138
4.2.1.1 Darstellung	138
4.2.1.2 Strukturbeschreibung	138
4.2.1.3 Kristalldaten	146
4.2.2 NbOI_3	150
4.2.2.1 Darstellung	150
4.2.2.2 Strukturbeschreibung	150
4.2.2.3 Kristalldaten	151
4.2.3 KWOI_4 und RbWOI_4	154
4.2.3.1 Darstellung	154
4.2.3.2 Strukturbeschreibung	155
4.2.3.3 Kristalldaten	161
5 Zusammenfassung	166
6 Ausblick	170
7 Summary	171
8 Outlook	175
9 Literaturverzeichnis	176

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Technologischer Fortschritt ist seit jeher in hohem Maße an die Entwicklung und Verbesserung von funktionellen Materialien gebunden. Wurden in früheren Zeiten häufig primär Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Verarbeitbarkeit oder Abriebfestigkeit gestellt, so treten heute zunehmend andere Anforderungen in den Vordergrund. Immer größere Bedeutung erlangen dabei die für die Informationstechnologie besonders relevanten optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der verwendeten Materialien.

Um die Entwicklung verbesserter Werkstoffe gezielt und systematisch planen zu können, ist es notwendig, das physikalische Phänomen, das der jeweiligen Eigenschaft zugrunde liegt, möglichst tiefgreifend verstanden zu haben. Daher sollte versucht werden, einen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und atomarer Struktur auf der einen und den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften auf der anderen Seite aufzuzeigen („Struktur-Eigenschafts-Beziehung“). An dieser Stelle kann die Festkörperchemie einen entscheidenden Beitrag zum grundlegenden Verständnis materialwissenschaftlich interessanter Fragestellungen leisten: Über die definierte Synthese, die systematische Variation der chemischen und strukturellen Parameter sowie die exakte Charakterisierung der erhaltenen Phasen stellt sie Physikern und Theoretikern Systeme zur Verfügung, anhand derer die entsprechenden Eigenschaften untersucht werden können. Ziel einer solchen Vorgehensweise muss immer sein, möglichst einfache Systeme zu betrachten, damit dem zu analysierenden Phänomen nicht andere Einflüsse überlagert sind, die mit den zur Verfügung stehenden theoretischen Modellen vielfach nur unzureichend erfasst werden können.

Metall-Metall-Wechselwirkungen wurden bereits anhand von Übergangsmetalltrihalogeniden MX_3 mit TiI_3 -Struktur untersucht^[1, 2]. Diese Verbindungen sind aus Ketten flächenverknüpfter MX_6 -Oktaeder aufgebaut und stellen daher geeignete Modellverbindungen für eindimensionale Metall-Metall-Wechselwirkungen dar. Ein weiterer Schritt in Richtung immer einfacherer Modellsysteme kann mit dem Übergang zu den Enneahalogenodimetallaten der Alkalimetalle getan werden. In der Kristallstruktur dieser $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen (A = Alkalimetall, M = Übergangsmetall, X = Halogen) liegen „isolierte“, über gemeinsame Flächen verknüpfte M_2X_9 -Doppeloktaeder vor, an denen die

Interaktion zweier benachbarter Metallzentren weitgehend „ungestört“ von anderen Einflüssen studiert werden kann (Abbildung 1.1). Es handelt sich also quasi um ein nulldimensionales Modellsystem, in dem die M-M-Wechselwirkungen optimal eingegrenzt sind.

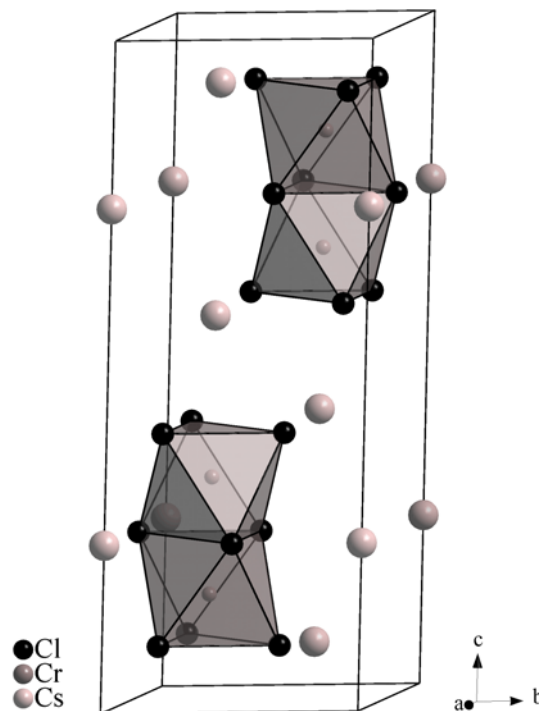


Abbildung 1.1: Isolierte flächenverknüpfte Doppeloktaeder in einer Elementarzelle der Enneahalogenodimetallate des Cs₃Cr₂Cl₉-Typs

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum besseren Verständnis von Metall-Metall-Wechselwirkungen geliefert werden. Dazu werden über festkörperchemische Umsetzungen sowohl neue als auch bereits beschriebene Enneahalogenodimetallate der Alkalimetalle synthetisiert und zunächst anhand röntgenographischer Beugungsmethoden möglichst exakt charakterisiert. Ein besonderer Schwerpunkt wird dabei auf die Züchtung qualitativ hochwertiger Einkristalle gelegt, da die Einkristallstrukturanalyse die zuverlässigsten Strukturparameter liefert. Darüber hinaus werden die dargestellten Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Verfahren wie IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht, dazu ist es notwendig, phasenreine Proben darzustellen.

Mit den auf diese Weise erhaltenen Daten werden die Metall-Metall-Wechselwirkungen in den unterschiedlichen Systemen analysiert. Dazu geeignet sind zunächst die aus

röntgenographischen Einkristallstrukturanalysen zugänglichen geometrischen Parameter wie Bindungswinkel und –abstände sowie daraus abgeleitete Größen. Weitere Einblicke in die Natur der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen liefern die aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Daten, die mit theoretisch berechneten verglichen werden.

Ein wichtiger Aspekt im Laufe dieser Arbeit ist die Variation aller drei Komponenten der Enneahalogenodimetallate A,M und X, um dadurch homologe Reihen zu erhalten und den Einfluss der jeweiligen Änderung auf die zu untersuchende Metall-Metall-Interaktion eliminieren zu können. Auf diese Weise soll es ermöglicht werden, Einblicke in das Wesen der verschiedenen Metall-Metall-Wechselwirkungen unabhängig von der umgebenden Matrix aus Halogen- und Alkalimetallatomen bzw. -ionen zu erhalten. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt dabei auf der Synthese von Verbindungen der Übergangsmetalle Titan, Vanadium und Chrom, deren Metall-Metall-Wechselwirkungen für die betrachteten Systeme repulsiven Charakter aufweisen. Diese werden mit den bereits intensiv untersuchten Systemen mit attraktiven Wechselwirkungen^[3], insbesondere mit Mo- und Ru-Verbindungen^[1], verglichen.

Im Laufe der Untersuchungen wird deutlich, dass die verwendeten präparativen Methoden (Umsetzung in evakuierten Quarzampullen, Verwendung von feinkörnigen Metallpulvern) es in einigen Fällen unmöglich machen, sauerstofffrei zu arbeiten. So können in diversen Ansätzen nicht nur binäre und ternäre Halogenide, sondern auch Oxidhalogenide identifiziert werden. Dieser Umstand führt dazu, dass in Ausweitung der ursprünglichen Aufgabenstellung auch ausgewählte Reaktionen zur gezielten Darstellung von Oxidhalogeniden der Übergangsmetalle durchgeführt werden können. Dieser Teil der Arbeit bezieht sich weitgehend auf strukturelle Gesichtspunkte und gliedert die neu synthetisierten Verbindungen in die Systematik der Übergangsmetalloxidhalogenide ein, so dass diese damit durch neue Aspekte erweitert wird.

2 Methoden

2.1 Präparativer Teil

Die in dieser Arbeit synthetisierten Enneahalogenodimetallate, Hexahalogenometallate und Oxidhalogenide sowie ein Teil der Edukte sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich, so dass es erforderlich war, unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss zu arbeiten. Deshalb wurden die Substanzen überwiegend in einer Glovebox (Typ Labmaster 130 der Firma Mbraun, Garching) unter Argon als Schutzgas gehandhabt.

Die verwendeten Edukte wurden entweder bereits unter Argon verpackt erworben oder in ein Schlenkrohr überführt und in diesem im Vakuum getrocknet. Außerdem ist Brom über Molekularsieb (Firma Roth, Karlsruhe) getrocknet und Iod vor dem Gebrauch sublimiert worden. Das Einwiegen der Ansätze erfolgte auf einer Feinwaage ebenfalls in der Glovebox.

Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Ausgangsverbindungen und Elemente wurden kommerziell als Pulver erworben.

Edukt	Hersteller	Reinheits- angabe	Edukt	Hersteller	Reinheits- angabe
Br₂	Merck-Schuchart	> 99 %	RbCl	Merck	> 98 %
CsBr	Aldrich	99,9 %	RbI	Alfa	99,8 %
CsCl	Roth	99,9 %	Ta	Alfa Aesar	99,6 %
CsI	Aldrich Chem. Co.	99,9 %	TaBr₅	Alfa Aesar	99,9 %
Cr	Alfa	99,95 %	TaCl₅	Alfa Aesar	99,99 %
CrCl₃	Fluka	> 98 %	TiBr₄	Alfa	98 %
I₂	Merck	> 99,8 %	TiCl₃	Acros	98 %
KBr	Merck	p.A.	TiI₄	Stremm Chemicals	99,99 %
KCl	Alfa Aesar	99,995 %	Ti	Ventron	99,5 %
KI	Alfa Aesar	99,9 %	V	Acros	99,5 %
Nb	Acros	99,8 %	VBr₃	Alfa Aesar	99,95 %
Nb₂O₅	Chempur	99,9 %	W	Alfa Aesar	99,998 %
RbBr	Fluka	Purum	WO₃	Alfa Aesar	99,998 %

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien

Die eingewogenen Edukte wurden in einem Achatmörser verrieben, bevor sie in eine Quarzglasampulle (Länge: 10-12 cm; Außendurchmesser: 1 cm; Wandstärke: 0,1 cm) gefüllt wurden. Die Ampullen wurden in einem Schlenkrohr unter Argon ausgeschleust und einzeln im Argongegenstrom aus diesem entnommen. Brom wurde erst kurz vor dem Abschmelzen der Ampulle außerhalb der Glovebox mit einer Spritze zugegeben und in flüssigem Stickstoff eingefroren.

Das Abschmelzen der Ampullen erfolgte im Vakuum (Druck: $< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar; siehe Vakuum-Schutzgas-Anlage weiter unten) mit einem Knallgasbrenner.

Vakuum-Schutzgas-Anlage

Die bei den Arbeiten verwendete Vakuum-Schutzgas-Anlage (Abbildung 2.1) besteht zum einen aus einem Vakuumstrang, an dem eine zweistufige Drehschieberpumpe (Modell RZ 8, Firma Vakuubrand, Wertheim) angeschlossen ist, mit der bis zu einem Druck von 10^{-3} mbar evakuiert werden kann. Der Druck im Vakuumstrang kann anhand eines Pirani-Manometers (Thermovac TM20, Firma Leybold Heraeus, Köln) überprüft werden. Zum anderen besteht die Anlage aus einem Schutzgasstrang, an dem man wahlweise Stickstoff oder Argon als Schutzgas verwenden kann. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Argon verwendet wurde, wird im Folgenden nur auf diese Variante eingegangen. Zunächst wird das Gas durch einen Blasenähler geleitet, der mit Paraffinöl gefüllt ist. Danach folgen zur Trocknung und Reinigung des Argons vier Säulen und ein Röhrenofen (Eigenbau, Universität Bayreuth). Die Säulen sind der Reihenfolge nach mit Blaugel (Firma Merck, Darmstadt), Kaliumhydroxidplättchen (Firma Hedinger, Stuttgart), Molekularsieb (5 Å, Firma Roth, Karlsruhe) und Granulöpent (Firma Roth, Karlsruhe), das aus Phosphorpentoxid besteht, gefüllt. Danach wird das Argon über einen 770 °C heißen Titanschwamm geleitet, wodurch die noch enthaltenen Spuren von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff entfernt werden. Danach wird das Gas an einem Quecksilber-Überdruckventil vorbei in einen Rechen geleitet, in dem sich die beiden Stränge vereinigen. An diesem Rechen, der mit mehreren Hähnen ausgestattet ist, kann man an den Abgriffen wahlweise evakuieren oder Argon entnehmen.

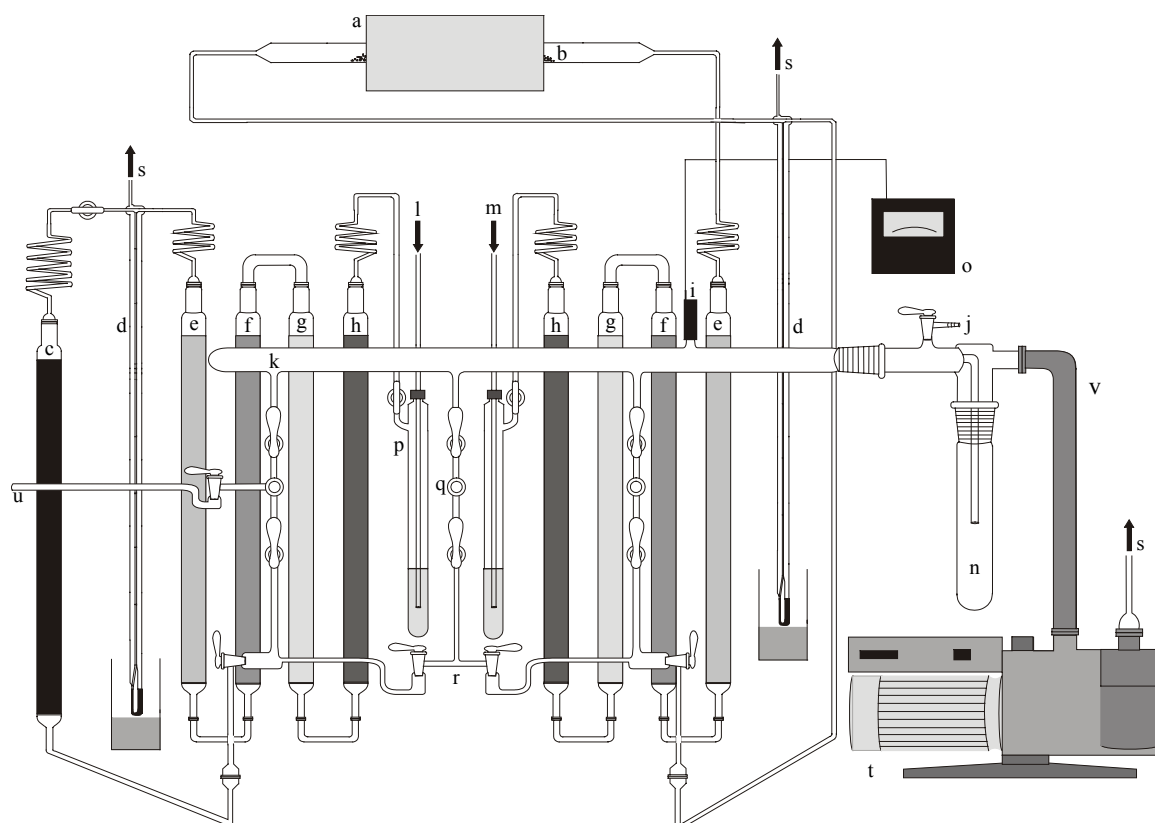


Abbildung 2.1: Vakuum-Schutzgas-Anlage^[4]

a Röhrenofen	i Pirani-Drucksensor	q Abgriff
b Titanschwamm	j Belüftungshahn	r Gasverteiler
c Säule mit BTS-Katalysator	k Vakuumstrang	s zur Abluft
d Quecksilber-Überdruckventil	l Zuleitung für N ₂	t Drehschieberpumpe
e Säule mit P ₄ O ₁₀	m Zuleitung für Ar	u Verzweigung in den Abzug
f Säule mit Molsieb	n Kühlfalle	v Metallbalgenschlauch
g Säule mit KOH	o Thermovac-Kontrollgerät	
h Säule mit Silicagel	p Blasenähler	

Verwendung der Öfen

Die abgeschmolzenen Ampullen wurden für die Umsetzung in einen Kammerofen (Typ L9/C6, Firma Nabertherm, Lilienthal oder Typ ELF 11/6, Firma Carbolite, Bamford, Sheffield (England)) gegeben. Dazu wurden sie senkrecht in Korundrohre gestellt, die mit Glaswolle verschlossen waren, anschließend mit diesen aufrecht stehend in die Öfen gegeben und entsprechend ihren jeweiligen Temperaturprogrammen erhitzt. Nach dem Abkühlen des Ofens wurden die Ampullen unter einem Lichtmikroskop (Typ h33, Firma Hund, Wetzlar) betrachtet, um nach verwertbaren Kristallen zu suchen. Waren keine in dem Ansatz enthalten, wurde die Ampulle zum Tempern waagrecht mit einem Korundrohr in einen Röhrenofen

(Eigenbau, Universität Bayreuth) mit einem Temperaturgradienten gegeben. Der Ofen und das Korundrohr wurden mit Glaswolle verschlossen.

Präparation der Proben für röntgenographische Messungen

Ampullen, in denen Kristalle enthalten waren, wurden mit einem Glasschneider angeritzt und in eine Mikroskopieglovebox (Typ Labmaster 130 der Firma Mbraun, Garching) eingeschleust. In dieser wurden die Ampullen geöffnet, ihr Inhalt in eine Petrischale überführt und unter einem durch Lichtleiter beleuchteten Mikroskop betrachtet.

Ausgesuchte Einkristalle wurden mit Hilfe von wenig Silicon-Hochvakuumfett an einem Markröhrchen (Firma Hilgenberg, Malsfeld; Wandstärke: 0,01 mm, Außendurchmesser: 0,2 mm) befestigt und mit diesem zusammen in ein weiteres Markröhrchen (Wandstärke 0,01 mm, Außendurchmesser: 0,5 mm) gegeben, welches mit Schliff fett verschlossen wurde. Das Markröhrchen wurde außerhalb der Glovebox zugeschmolzen. Die röntgenographischen Untersuchungen der Kristalle erfolgten mit Mo-K α -Strahlung auf einem IPDS (Typ: Stoe IPDS 1, Firma Stoe, Darmstadt) oder einem Vierkreisdiffraktometer (Typ P4, Firma Siemens, Karlsruhe). Die am IPDS gemessenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe der Software X-Red^[5] und X-Shape^[6] numerisch absorptionskorrigiert, während die Absorptionskorrektur am P4 empirisch mittels psi-Scan erfolgte. Mit den so erhaltenen Daten ist es möglich, mit Hilfe von Software (SHELXL-97^[7]) unbekannte Strukturen zu lösen bzw. bekannte Strukturmodelle zu verfeinern. Wenn im weiteren Verlauf dieser Arbeit röntgenographische Messungen an Einkristallen erwähnt werden, sind diese, wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, mit dem IPDS durchgeführt worden. Wurden Messungen hingegen mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers durchgeführt, wird dieses gesondert vermerkt.

Des Weiteren wurden Pulverproben vorbereitet, indem pulverförmiges Produkt mit Glas fein verrieben wurde, ca. 1,5 - 2 cm hoch in Markröhrchen (Wandstärke: 0,01 mm, Außendurchmesser: 0,3 oder 0,5 mm) gefüllt, und diese zugeschmolzen wurden. Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit den Transmissionsdiffraktometern (Typ STADI P, Firma Stoe, Darmstadt oder Typ D 5000, Siemens, Karlsruhe) jeweils mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Dabei wurden für das D 5000 ausschließlich Markröhrchen mit einem Außendurchmesser von 0,3 mm und für das STADI P sowohl 0,3 mm- als auch 0,5 mm-Markröhrchen verwendet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte durch Phasenanalyse mittels computergestütztem Vergleich (Diffra^{plus} V5.0, Bruker AXS 1999) mit Diffraktogrammen aus der Datenbank PDF-2 (JCPDS int. 1999). Theoretische

Pulverdiffraktogramme können durch die entsprechende Software (WinX^{POW}, Stoe & CIE GmbH 1999) erstellt werden. Dadurch erhält man die Möglichkeit, Messungen von bislang noch unbekannten Phasen mit errechneten Diffraktogrammen zu vergleichen.

FT-IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektroskopie wurde zunächst Cäsiumiodid (suprapur 99,995 %, Merck, Darmstadt) in einem Röhrenofen (Typ MTF 12/38A, Firma Carbolite, Bamford, Sheffield (England)) für zwei Tage getrocknet und danach in der Glovebox in einer Kugelmühle (Bruker, Karlsruhe) gemahlen. Es wurden 500 mg Cäsiumiodid mit 5 mg Substanz in einem Achat-Mörser verrieben und mit Hilfe einer hydraulischen Presse (Typ 25.011, Firma Graseby-Specac) im Vakuum bei einem Anpressdruck von 10 t zu Tabletten verdichtet. Die so erhaltenen Presslinge wurden in die Messzelle überführt und unmittelbar evakuiert, um die Substanz vor Feuchtigkeit und Sauerstoff zu schützen. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mittels eines FT-IR-Spektrometers (Typ IFS 66v, Firma Bruker, Karlsruhe). Zusätzlich wurde die Lage der Banden theoretisch mit Hilfe von Software (HyperChem 7.0, Hypercub inc., 2002) berechnet, um die experimentell erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen (siehe auch Kapitel 3.1.3.6.1).

Raman-Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Ramanspektren wurden an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg mit einem FT-Spektrometer (Typ 405, Firma Bruker, Karlsruhe) angefertigt. Dafür wurde die Substanz fein gemahlen und in einer Glaskapillare vermessen.

UV-Vis-Spektroskopie

Zur Erstellung von UV-Vis-Spektren von sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde ein Probenträger (Eigenbau, Universität Bayreuth) mit einer Quarzglasscheibe im verschraubbaren Deckel verwendet. Die zu messende Substanz wurde mit einem Überschuss Bariumsulfat (purum p.a., Firma Fluka, Seelze) innig verrieben, so dass eine leicht gefärbte Probe entstand. Diese wurde in den Probenträger überführt, der in der Glovebox verschraubt wurde. Das Spektrum wurde mit einem UV-Vis-Spektrometer (Typ Carry 5, Varian, Victoria

(Australien)) aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren und Ermittlung der relevanten Parameter wurde Software (AOMX^[8]) verwendet (siehe auch Kapitel 3.1.3.6.2).

2.2 Analytischer Teil

Zur Untersuchung der Enneahalogenodimetallate gibt es verschiedenste Möglichkeiten, von denen im Folgenden einige kurz dargestellt werden. Neben den in dieser Arbeit überwiegend verwendeten röntgenographischen Methoden spielen auch spektroskopische Verfahren, Neutronenbeugung sowie magnetische Messungen für die Charakterisierung der $A_3M_2X_9$ -Verbindungen eine Rolle.

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie sind röntgenographische Untersuchungen an kristallinen Pulvern möglich. Prinzipiell können mit den so erhaltenen Daten Strukturen gelöst bzw. bereits bekannte Strukturen verfeinert werden. Allerdings wirft dies einige Probleme auf. Zum einen ist für eine exakte Verfeinerung ein Datensatz einer phasenreinen Probe erforderlich bzw. die Verunreinigungen müssen bekannt sein, um deren Reflexe von denen der zu untersuchenden Phasen trennen zu können. Zum anderen stehen für die Verfeinerung im Vergleich zur Einkristallstrukturanalyse nur eine geringe Anzahl von Reflexen zur Verfügung. Dies führt bei der Bestimmung von Atompositionen zu einer größeren Ungenauigkeit. Des Weiteren sollten die Reflexe gegenüber dem Rauschen genügend intensiv sein, da nur so zuverlässige Daten für eine annehmbare Verfeinerung zu erhalten sind. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ist hingegen anhand von Pulveraufnahmen relativ leicht mit einem kleinen Fehler zu realisieren, da hierfür meistens eine geringe Anzahl von Reflexen ausreicht. Daher ist mit der Pulverdiffraktometrie die Bestimmung des c/a-Verhältnisses möglich und somit kann auch eine qualitative Aussage über Metall-Metall-Wechselwirkungen bei den Enneahalogenodimetallaten gemacht werden^[9, 10].

Außerdem spielt die Pulverdiffraktometrie bei der Überprüfung der Phasenreinheit einer Probe eine wichtige Rolle. So wurden im Rahmen dieser Arbeit routinemäßig Pulverdiffraktogramme zur Untersuchung der Reinheit der Proben und gegebenenfalls zur Identifikation von Nebenprodukten aufgenommen.

Die wichtigste Untersuchungsmethode zur Lösung von Kristallstrukturen ist die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen^[1, 11]. Anhand dieser Messmethode ist es möglich, die Atompositionen zu bestimmen und damit Abstände und Winkel innerhalb der Strukturen zu ermitteln. Aus den erhaltenen Daten können dementsprechend Parameter bestimmt werden,

mit deren Hilfe qualitative sowie quantitative Angaben bezüglich der Metall-Metall-Wechselwirkungen gemacht werden können. Eine Problematik gegenüber der Pulverdiffraktometrie besteht darin, dass qualitativ hochwertige Einkristalle benötigt werden, deren Synthese vielfach deutlich höhere präparative Anforderungen stellt.

Außer den bereits genannten röntgenographischen Untersuchungsmethoden gibt es eine Vielzahl von anderen Wegen, ein möglichst klares Bild über Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallen in den $A_3M_2X_9$ -Verbindungen zu bekommen.

Im Folgenden sollen weitere Messmethoden, die bei der Charakterisierung der Enneahalogenodimetallate von Bedeutung sind, erwähnt werden.

Die ESR (Elektronenspinresonanz)^[12] liefert die Grundlage für eine spektroskopische Methode, die auf der Messung von paramagnetischen Eigenschaften von Atomen oder Molekülen im Magnetfeld beruht. Im Magnetfeld erfolgt auf Grund des magnetischen Zeeman-Effektes eine Aufspaltung der Energieniveaus. Bei Einstrahlung von elektromagnetischen Wellen im Mikrowellenbereich ($\nu \approx 10^{10}$ Hz) erfolgt eine Absorption, die zur Population des energetisch höheren Zustandes führt. Die auf diese Weise erhaltene Resonanzlinie ist zusätzlich aufgespalten (Hyperfeinstruktur), wenn der Elektronenspin mit benachbarten Kernspins koppelt. Gerade diese Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals ermöglicht vielfach eine exakte Aussage bezüglich Umgebung und Bindungsverhältnissen des paramagnetischen Zentrums.

Bei der Neutronenbeugung^[13] werden ebenso wie bei der Röntgenstrukturanalyse Beugungsexperimente zur Strukturbestimmung durchgeführt. Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, dass die Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen und die Neutronen an den Atomkernen gebeugt werden. Bei der Neutronenbeugung wird dadurch die Identifizierung von Wasserstoff neben schwereren Elementen sowie die Unterscheidung leichter Elemente mit ähnlicher Ordnungszahl möglich^[14].

Schwingungsspektroskopie^[15, 16] (IR- und Raman-Spektroskopie) gehört ebenso wie die UV-Vis-Spektroskopie^[17] zur optischen Spektroskopie, bei der Absorptionsspektren der jeweiligen Proben aufgenommen werden. Während die IR- und Raman-Spektren durch Valenz- oder Deformationsschwingungen von Atomgruppen zustande kommen, werden im UV-Vis-Bereich elektronische Übergänge in der Valenzschale angeregt.

Durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität^[15, 16] bzw. des magnetischen Moments können Rückschlüsse auf die Elektronenkonfiguration von Metall-Ionen oder nichtmetallischen Molekülen gezogen und damit auch Informationen über möglicherweise

vorhandene Metall-Metall-Wechselwirkungen erhalten werden. Aufgrund ihres unterschiedlichen Verhaltens lassen sich Stoffe in einem inhomogenen Magnetfeld, sofern sie nicht ohnehin ferro-, antiferro- oder ferrimagnetisch sind, unterscheiden.

In den folgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden nochmals aufgegriffen und weiter vertieft.

2.2.1 Röntgenographische Messungen^[18]

Um Aussagen über den Aufbau von Kristallstrukturen machen zu können, ist es erforderlich, Informationen über die räumliche Anordnung der Atome in der Elementarzelle zu erhalten, so dass Angaben über die Bindungslängen und -winkel sowie die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen möglich werden. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen die gleiche Größenordnung wie die Atomabstände ($1 - 4 \text{ \AA}$) in den meisten kristallinen Substanzen hat, ist es mit diesen möglich, Strukturuntersuchungen durchzuführen. Das zugrundeliegende Prinzip ist das gleiche wie bei der Beugung von sichtbarem Licht am Gitter oder am Doppelspalt, bei denen es zu Interferenzerscheinungen kommt. Bei röntgenographischen Messungen kommt durch Wechselwirkungen der Strahlung mit den Elektronenhüllen der Atome ein charakteristisches Beugungsbild mit winkelabhängiger Intensitätsverteilung zustande.

Jedes Atom in einem Kristall kann nach dem Huygens'schen Prinzip als ein Störzentrum der primären Röntgenwellenfront angesehen werden. Dadurch wird es auch Ausgangspunkt einer Sekundärwelle gleicher Wellenlänge. Wird nun eine Elektronenhülle beim Auftreffen einer Röntgenwelle auf ein Atom zum Schwingen angeregt, hat diese Schwingung die gleiche Frequenz wie die Erregerwelle. Es entsteht somit eine kohärente Streuung, die sich überlagert und somit eine richtungsabhängige Interferenz bewirkt. Diese ist je nach Phasenunterschied der betreffenden Wellenfronten destruktiv oder konstruktiv. Somit entsteht ein für den Kristall charakteristisches Beugungsbild.

Zur Verdeutlichung des Beugungsvorgangs soll im Folgenden die von William und Lawrence Bragg abgeleitete Theorie kurz erläutert werden. Nach dieser Vorstellung sind Kristalle aus Netzebenen aufgebaut, welche mit Atomen mehr oder weniger dicht besetzt sind. Die Netzebenen sind dabei mit gleichen Abständen parallel zueinander angeordnet und werden als Netzebenenscharen bezeichnet. Die Röntgenstrahlen spiegeln sich an den Netzebenen und

interferieren je nach Phasenunterschied miteinander. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung kann das Auftreten der Interferenz beschrieben werden:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

mit n = Ordnung der Beugung
 λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 d = Netzebenenabstand
 θ = Einfallswinkel zwischen beugender Netzebenenschar und Primärstrahl

Ist der Phasenunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge, ergibt sich konstruktive Interferenz. Siehe zu diesem Sachverhalt auch Abbildung 2.2.

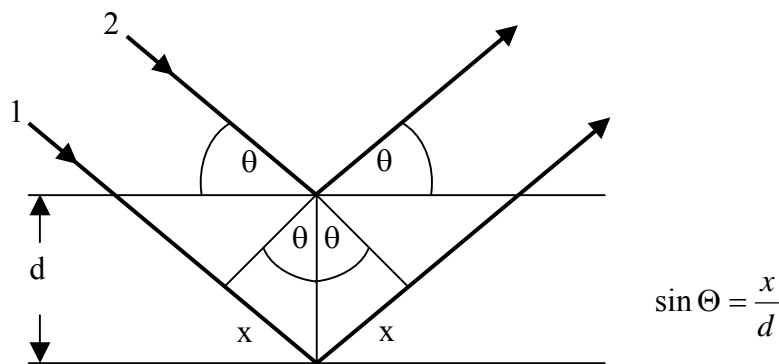


Abbildung 2.2: Erzeugung eines Beugungsmusters durch Reflexionen der Röntgenstrahlen an den Netzebenen nach Bragg

Aus dem so erhaltenen Beugungsmuster können zwei Informationen gewonnen werden. Einerseits wird anhand der im Experiment bestimmten Beugungswinkel θ der Reflexe eine Indizierung vorgenommen. Diese ist notwendig, um aus den Beugungswinkeln Informationen bezüglich des Kristallsystems und des Bravais-Typs der Verbindung zu ermitteln sowie die Gitterkonstanten zu errechnen. Andererseits kann auch die Intensität der beobachteten Reflexe bestimmt werden. Mit dieser Information ist es möglich, die Atomkoordinaten von allen in der Elementarzelle enthaltenen Atomen zu bestimmen. Bei ausreichender Güte der Daten kann somit aus diesen mit Hilfe entsprechender Computerprogramme eine vollständige Aufklärung der Kristallstruktur erzielt werden, indem zunächst ein Strukturmodell erstellt wird, anhand dessen eine Verfeinerung durchgeführt werden kann.

Im Folgenden wird auf zwei Anwendungen konkreter eingegangen, die im Verlauf dieser Arbeit verwendet wurden.

Einkristalldiffraktometrie

Wenn Einkristalle von ausreichender Qualität und Größe (ca. 0,05-0,5 mm) in der Probe enthalten waren, wurde von diesen entweder am Vierkreisdiffraktometer P4 oder am IPDS (imaging plate diffraction system) ein Datensatz aufgenommen.

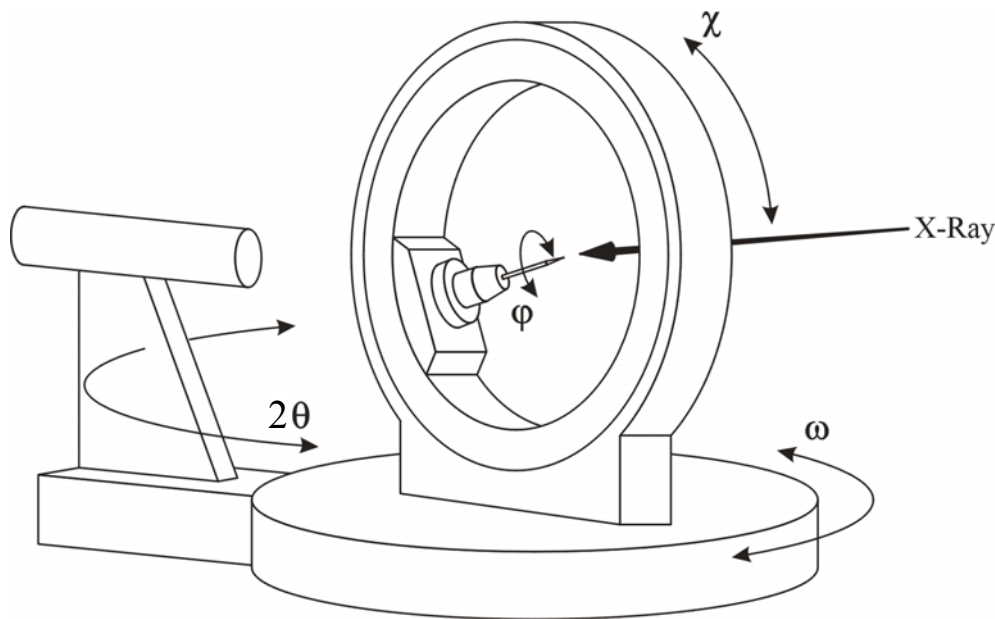


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers

Das Vierkreisdiffraktometer hat eine geometrische Anordnung mit vier voneinander unabhängig steuerbaren Kreisen („Vollkreis-Eulerwiegeengeometrie“; Abbildung 2.3). Damit ist es möglich, den Kristall in alle möglichen Orientierungen zum Röntgenstrahl zu bringen. Zum einen kann der Kristall bezüglich des Goniometer-Koordinatensystems anhand vom ϕ - und χ -Kreis ausgerichtet werden. Zum anderen ist eine Variation der Orientierung der Gitterebenen zum Röntgenstrahl durch den ω -Kreis möglich. Außerdem wird der Detektor auf dem 2θ -Kreis positioniert. Während einer Messung werden die vier Kreise mit Hilfe einer computergesteuerten Einstellung nacheinander bezüglich aller Netzebenen des Kristalls in Reflexionsstellung gebracht und die Reflexintensitäten ermittelt. Als Detektor wird ein Szintillationszähler verwendet, dessen aktives Material aus Thallium-dotiertem Natriumiodid besteht. Bei diesem tritt ein Röntgenquant in das Detektorvolumen ein, wo ein Lichtblitz emittiert wird, welcher von einem Photomultiplier erfasst und verstärkt wird.

Als grundlegender Unterschied zwischen dem P4 und dem IPDS ist die Art der Detektion zu nennen. Während das Vierkreisdiffraktometer mit einem Szintillationszähler arbeitet, verwendet das IPDS ein Bildplattendetektor-System („imaging plate“). Auf dieser Bildplatte befindet sich eine sensitive Schicht, die aus Europium(II)-dotiertem Bariumfluoridbromid besteht. Beim Auftreffen von Röntgenquanten auf diese Schicht werden den Eu^{2+} -Ionen Elektronen entzogen. Dadurch entstehen Eu^{3+} -Ionen und „freie“ Elektronen, welche freie Anionenplätze einnehmen. Während des Auslesevorganges findet eine laserinduzierte Rekombination von Eu^{3+} -Ionen und den „freien“ Elektronen statt. Dabei entstehen angeregte Eu^{2+} -Zentren, welche unter Emission von blauer Lumineszenzstrahlung, die von einem Photomultiplier registriert wird, relaxieren. Die so gemessene Intensität der Lumineszenz ist der Intensität der auf dieser Position aufgetroffenen Röntgenstrahlung proportional. Nachdem die Platte ausgelesen wurde, wird die verbliebene Restinformation durch Bestrahlung mit UV-Licht gelöscht.

Da der Bildplattendetektor des IPDS mit einem Durchmesser von 18 cm ein vergleichsweise großflächiger Detektor ist, kann auf die aufwändige Vierkreisgeometrie verzichtet werden, so dass der Kristall bei diesem System nur um eine Achse, und zwar den ϕ -Kreis, gedreht wird. Auf diese Weise sind verschiedene Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl zu realisieren.

Im Messbetrieb befindet sich der Kristall im Zentrum des Primärstrahles. Um einen auswertbaren Datensatz zu erhalten, werden nacheinander eine Vielzahl von Bildplatten (z.B. 90) mit einer vorgegebenen Messzeit aufgenommen. Nach der Aufnahme jeder einzelnen Bildplatte wird der Kristall schrittweise um einen vorgegebenen Winkel ϕ (z.B. 2°) gedreht und die Bildplatte wie bereits beschrieben ausgelesen und gelöscht.

Durch Variation des Kristall-Detektorabstands ist es möglich, bedingt Einfluss auf den gemessenen Winkelbereich und die Auflösung zu nehmen. Bei Wahl eines kleinen Abstandes erhält man eine Messung über einen größeren Winkelbereich, aber nur eine geringe Auflösung. Ein größerer Kristall-Detektorabstand verbessert die Auflösung, dafür nimmt die Größe des Winkelbereiches ab.

Pulverdiffraktometrie

Das Prinzip der Pulverdiffraktometrie beruht darauf, dass die Röntgenstrahlen an den Netzebenen von Kristallpulvern gebeugt werden. Dafür müssen die Proben in feinpulvrige Form gebracht werden, damit für jede Netzebenenschar genügend Kristallite in

Reflexionsstellung vorliegen. Sowohl bei Messungen in Reflexion als auch in Transmission entstehen Beugungskegel mit einem Öffnungswinkel von 4θ (Abbildung 2.4).

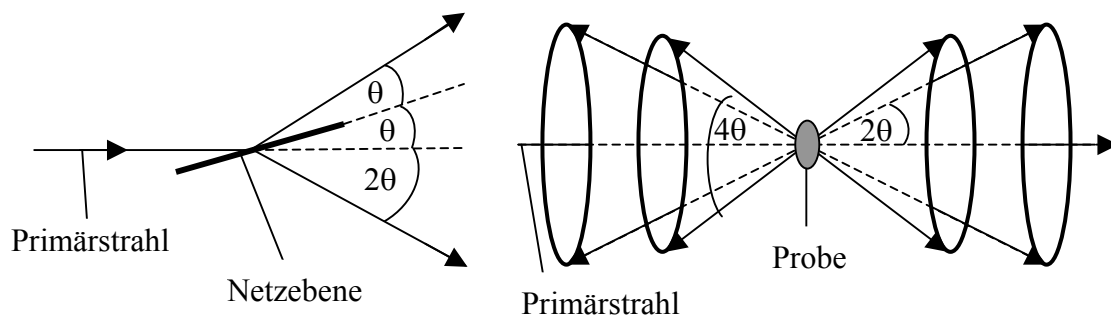


Abbildung 2.4: Unterschiedlich orientierte Netzebenen erzeugen im Kristallpulver Beugungskegel mit einem Öffnungswinkel von 4θ

Um die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls zu messen, können zur Detektion entweder photographische Filme, wie beim Guinier- und Debye-Scherrer-Verfahren üblich, oder gasgefüllte Zählrohre, so wie sie bei der Pulverdiffraktometrie eingesetzt werden, verwendet werden. Weitere Unterschiede zwischen verschiedenen röntgenographischen Pulvermethoden sind in der Geometrie der Geräte zu finden. Die für diese Arbeit verwendeten Diffraktometer messen in Transmission mit Debye-Scherrer-Geometrie, so dass die Probe während der Messung durchstrahlt und die gebeugte Intensität auf der Rückseite gemessen wird.

Als Detektoren finden gasgefüllte Proportionalzählrohre (PSD = position sensitive detector) Verwendung, die gleichzeitig in einem Winkelbereich von 6° die Intensität messen können. Die Proportionalzählrohre sind mit Argon, das etwa 10% Methan enthält, gefüllt. Fällt in das Zählrohr ein Röntgenquant ein, ionisiert dieses einen Teil der Gasteilchen. Die so freigesetzten Elektronen werden durch Anlegen einer Spannung auf einen Zählendraht hin beschleunigt. Dabei werden weitere Gasteilchen ionisiert, so dass eine „Elektronenlawine“ entsteht, die den Zählendraht erreicht und dort als elektrischer Impuls registriert wird. Die Ortsauflösung des Detektors wird durch einen senkrecht zur einfallenden Röntgenstrahlung stehenden Zählendraht realisiert, der den elektrischen Impuls zu beiden Enden hin ableitet. Der dabei gemessene Laufzeitunterschied dient der Lokalisierung der ionisierenden Röntgenquanten. Der Aufbau eines Pulverdiffraktometers soll anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 2.5 verdeutlicht werden.

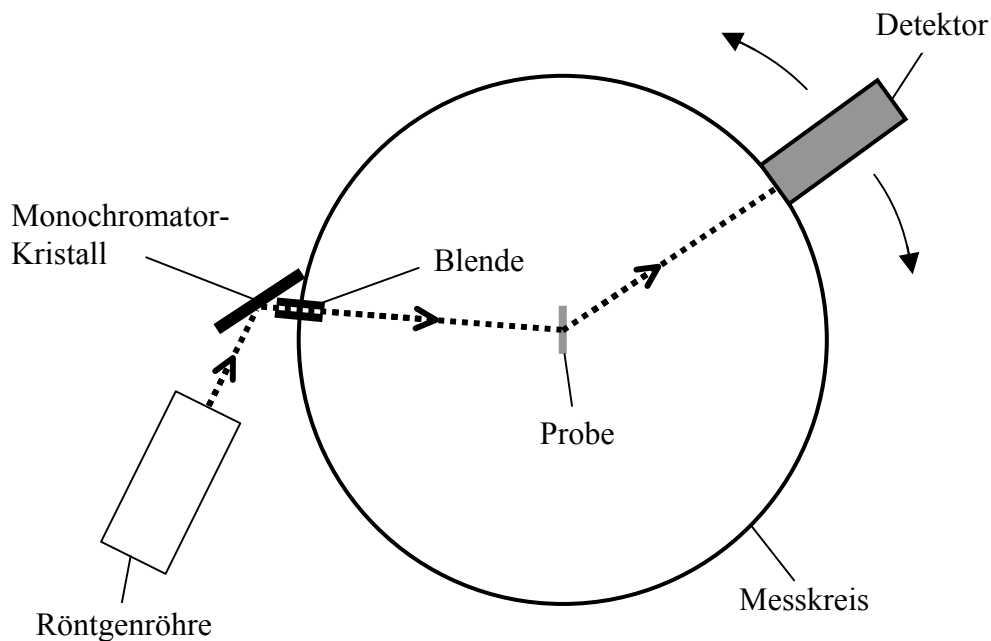


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers

Die in der Röntgenröhre erzeugten Röntgenstrahlen werden zunächst an einem Germanium-Einkristall monochromatisiert, bevor sie durch eine Blende auf die Probe treffen. Dort werden sie, wie bereits erwähnt, gebeugt, bevor die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls am Detektor registriert wird.

Während des Messbetriebes rotiert die Kapillarprobe um sich selbst. Dadurch können Textureffekte, die durch Ordnungsphänomene der Kristallite auftreten und zu Intensitätsverschiebungen führen können, minimiert werden. Am Rand des Messkreises dreht sich der Detektor, um die einfallende Intensität ortsabhängig messen zu können.

2.2.2 IR– und Raman-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie^[19] beruht auf der Anregung von Valenz-, Deformations- und Gitterschwingungen durch Strahlung im infraroten Bereich. Es bestehen zwei Möglichkeiten, diese angeregten Schwingungen zu detektieren. Zum einen die direkte Messung der Absorption im IR-Spektrum und zum anderen die indirekte Methode, bei der die Streustrahlung im Raman-Spektrum ermittelt wird. Bei der IR-Spektroskopie ist es erforderlich, dass die Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmoments hervorruft. Hingegen erfordert die Raman-Spektroskopie eine Veränderung der Polarisierbarkeit durch die Anregung. Daraus ergeben sich infrarotaktive und/oder ramanaktive Schwingungen mit unterschiedlichem Informationsgehalt.

Die Infrarotstrahlung schließt sich zu niedrigeren Energien an das sichtbare Licht an. Sie umfasst den Wellenlängenbereich von etwa 760 nm bis 0,5 mm, welcher in den nahen (760 nm bis 2,5 μm), den mittleren (2,5 bis 25 μm) und den fernen Infrarotbereich (25 bis 500 μm) unterteilt werden kann. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren der Enneahalogenodimetallate weisen im fernen IR charakteristische Banden zwischen 33,3 und 100 μm (300 - 100 cm^{-1}) auf (Kapitel 3.1.3.6.1).

Üblicherweise werden die Angaben nicht in der Wellenlänge (λ), sondern in Wellenzahlen ($\bar{\nu}$) vorgenommen, welche angeben, wie viele Wellenzüge pro Längeneinheit vorliegen. Der Vorteil der Wellenzahlen gegenüber der Wellenlänge besteht darin, dass diese der Frequenz (ν) der absorbierten Strahlung und somit auch der Energie (ΔE) direkt proportional sind. Es bestehen folgende Zusammenhänge:

Wellenzahl: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

Lichtgeschwindigkeit: $c = \lambda \cdot \nu \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \bar{\nu}$

Energie: $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad \Rightarrow \quad \Delta E \sim \bar{\nu}$

mit c = Lichtgeschwindigkeit
 h = Plancksche Konstante

Im Folgenden wird das Grundprinzip eines IR-Spektrometers kurz erläutert. Es wird von einer IR-Lichtquelle Strahlung emittiert, welche beim Durchgang durch die Probe entsprechend der in der Verbindung anzuregenden Schwingungen frequenzabhängig abgeschwächt wird. Dabei ist es wichtig, dass die Strahlungsquelle ständig den gesamten für die Messung erforderlichen Frequenzbereich emittiert. Geeignete Quellen sind z.B. der Nernststift, ein hochschmelzendes Stäbchen aus Zirkoniumdioxid mit einem 15%igen Anteil von Yttriumoxid, oder der Globalar, ein Stab aus Siliciumcarbid. In dem verwendeten Gerät wurde die IR-Strahlung von einem wassergekühlten Globalar erzeugt.

Je nach Gerät wird vorher oder parallel dazu eine Vergleichsprobe vermessen, um den gerätebedingten Intensitätsverlust der Strahlung berücksichtigen zu können. Sowohl die Reststrahlung der Probe wie auch der Vergleichsprobe wird am DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) registriert und das optische in ein elektrisches Signal umgewandelt. Danach wird das Signal mit Hilfe eines Computers in ein Spektrum überführt. Des Weiteren beinhaltet ein IR-Spektrometer diverse Spiegel, sowie eine Aperturblende. Nähere Einzelheiten können aus Abbildung 2.6 entnommen werden.

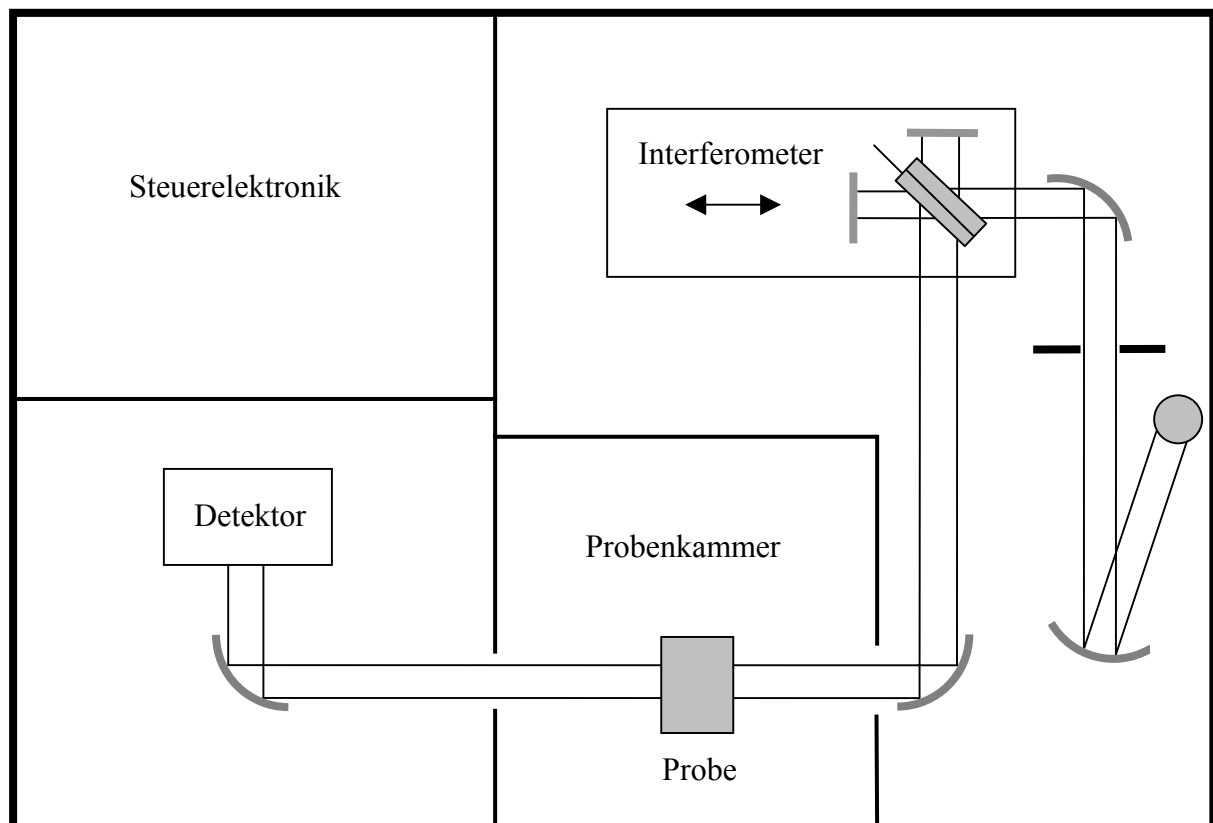


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des verwendeten FT-IR-Spektrometers
S: Spiegel; **HS:** halbdurchlässiger Spiegel
A: Aperturblende; **L:** Lichtquelle

Die Grundidee der Fourier-Transformierten-IR-Spektroskopie ist die simultane Erfassung aller Frequenzen des zu messenden IR-Spektrums im Detektor. Dies gelingt, wenn immer die gleich intensive, polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle mittels eines Interferometers am Detektor als Interferogramm registriert wird, welches eine Funktion der Zeit ist. Das so erhaltene Interferogramm wird mittels einer Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet.

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der Messung der an der Probe gestreuten Strahlung, die neben der Einstrahlungsfrequenz weitere, für die Verbindung charakteristische Strahlung, enthält. Bei der Messung der Raman-Spektren wurde monochromatische Strahlung mit der Wellenlänge von 1064 nm eines Nd-YAG-Lasers verwendet.

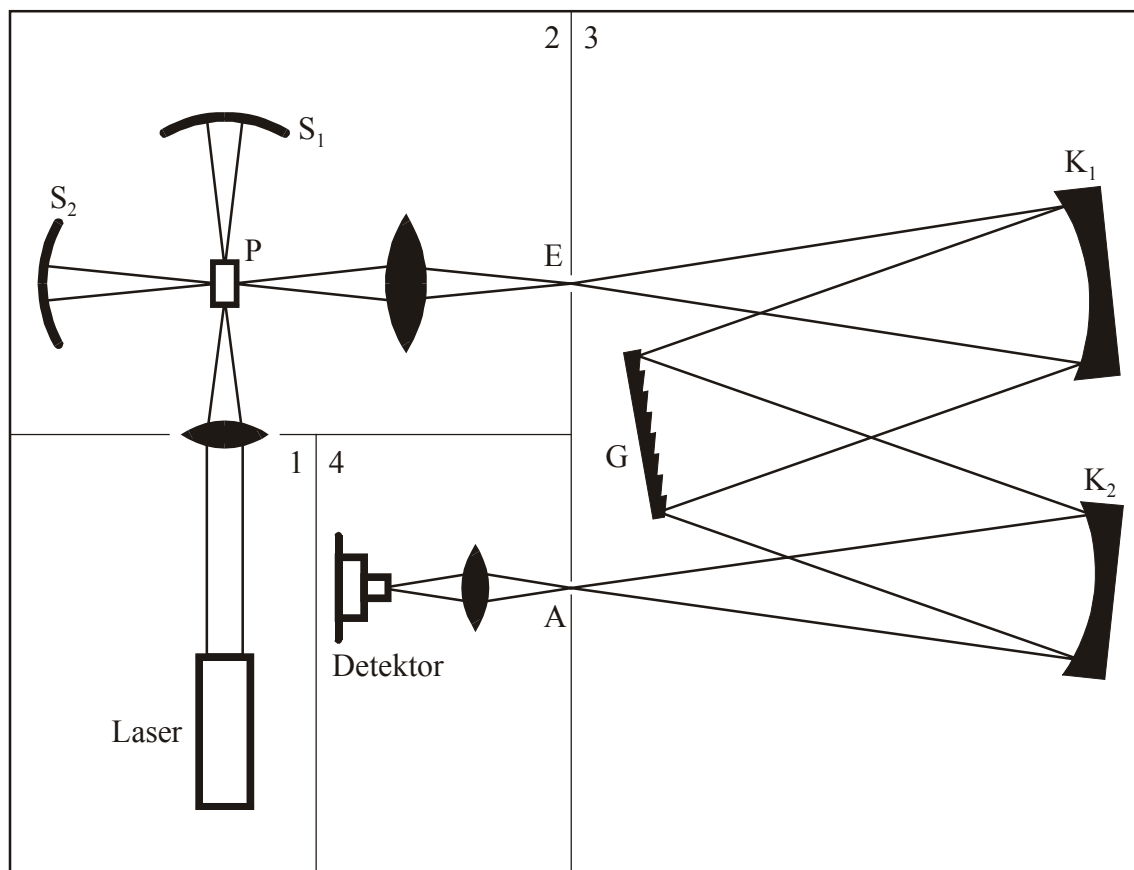


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers: 1 Lichtquelle; 2 Probenraum: P = Probe; S₁, S₂ = Spiegel; 3 Monochromator: E = Eintrittsspalt, G = Gitter, K₁, K₂ = Kollimatorsiegel, A = Austrittsspalt; 4 Detektor

Das Laserlicht wird auf die Probe gestrahlt und dabei mit Hilfe des Spiegels S_1 verstärkt. Senkrecht zur Probe wird die Streustrahlung mit Hilfe des Spiegels S_2 verdoppelt, fokussiert, im Monochromator spektral zerlegt und dann im Detektor, meistens einem Photomultiplier, registriert^[20]. Näheres siehe Abbildung 2.7.

2.2.3 UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV-Vis-Spektroskopie^[19] wird die Absorption der elektromagnetischen Wellen bei der Anregung von Valenzelektronen gemessen. Trifft ein Lichtquant mit der geeigneten Energie auf eine Verbindung im elektronischen Grundzustand, so kann dieses absorbiert werden und die Verbindung in einen angeregten Zustand übergehen. Für diese Anregung wird sichtbares Licht der Wellenlängen 400 bis 800 nm (25000 - 12500 cm^{-1}) und Strahlung aus dem ultravioletten Bereich verwendet (200 bis 400 nm bzw. 25000 - 50000 cm^{-1}). Dieser Bereich schließt sich im Kurzwelligen an das sichtbare Spektrum an. Wie bereits bei 2.2.2 erwähnt, sind Angaben in Wellenzahlen üblich.

Im UV-Vis-Spektrometer werden die elektromagnetischen Wellen im sichtbaren Bereich von einer Wolfram-Halogen-Lampe und im ultravioletten Spektrum von einer Deuteriumlampe erzeugt. Dann werden diese durch den Messstrahlengang auf eine Probe geleitet. Auf dem Weg dorthin werden die Strahlen mit Hilfe eines Systems aus Spiegeln und Blenden fokussiert. Die Monochromatisierung erfolgt an einem Doppelmonochromator mit Reflexionsgitter („double out-of-plane Littrow monochromator“). Am Photomultiplier, der als Detektor verwendet wird, werden die Intensitäten abhängig von der Wellenzahl registriert. Der Aufbau eines UV-Vis-Zweistrahlspektrometers wird in Abbildung 2.8 gezeigt. Einer der beiden Strahlen durchläuft die Probenküvette (K_1), der zweite die Vergleichsküvette (K_2) für den Standard I_0 . Anschließend werden beide Strahlen voneinander subtrahiert ($I - I_0$), so dass man das endgültige Spektrum erhält.

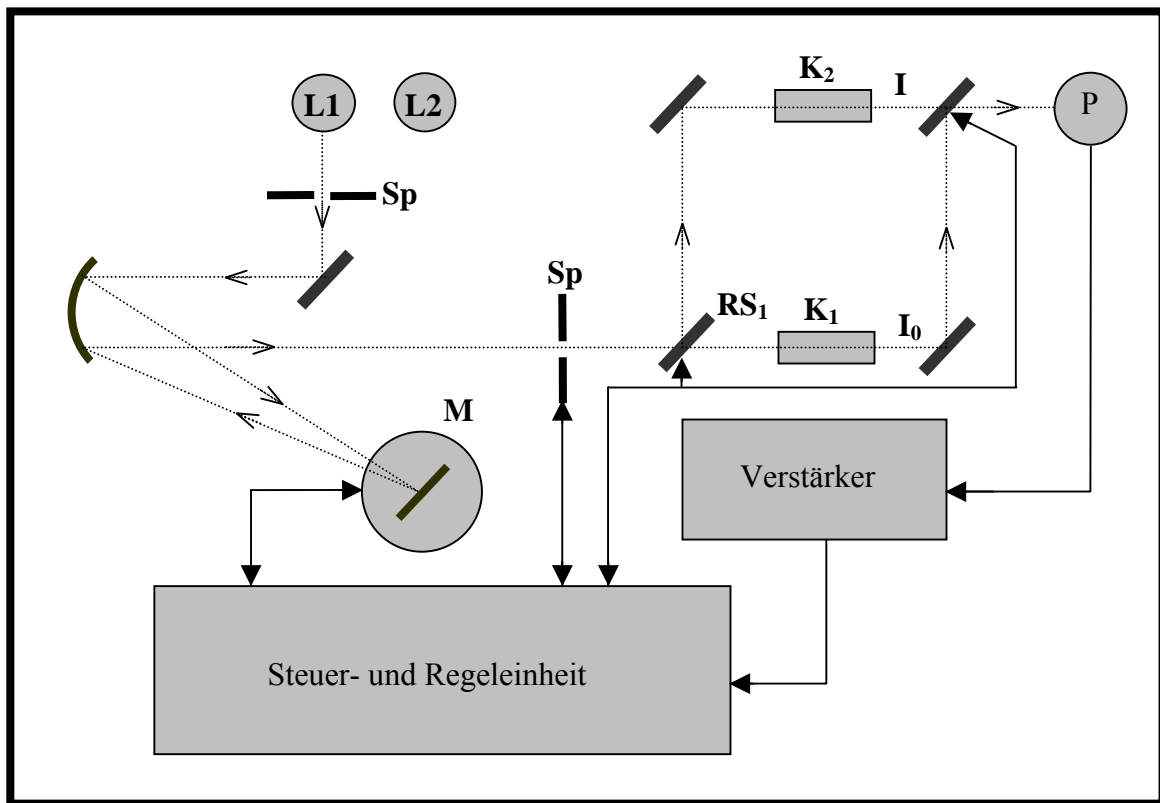


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Zweistrahl-UV-Vis-Spektrometers
RS: rotierende Spiegel; **Sp:** Spalt; **K₁:** Messküvette;
K₂: Vergleichsküvette; **M:** Monochromator; **L₁, L₂:** Lichtquellen
P: Photomultiplier; **I:** Strahlungsintensität

Sollen, wie bei dieser Arbeit, feste Proben untersucht werden, so benötigt man eine Messanordnung für Reflexionsmessungen. Dafür wird ein Spiegelsystem (Praying mantis) in den Probenraum eingebaut. Bei diesem Verfahren wird nur ein Strahl zur Messung verwendet. Daher müssen die Spektren von Proben und Standard nacheinander aufgenommen werden. Die Subtraktion der beiden Spektren erfolgt anschließend softwaregestützt.

Da die Proben luftempfindlich sind, wurde ein besonderer Probenträger angefertigt. Im Probenraum befindet sich ein Stempel, dessen Höhe von außen mit Hilfe einer Schraube eingestellt werden kann, um die Probe zu justieren. In der oberen Seite des Stempels befindet sich eine zylindrische Vertiefung, die einen Durchmesser von zwei Millimetern hat. Die pulverförmige Probe wird mit BaSO₄ gemischt und in die Vertiefung gegeben. Danach kann der Probenraum luftdicht mit einem Quarzglasplättchen verschraubt werden (Abbildung 2.9).

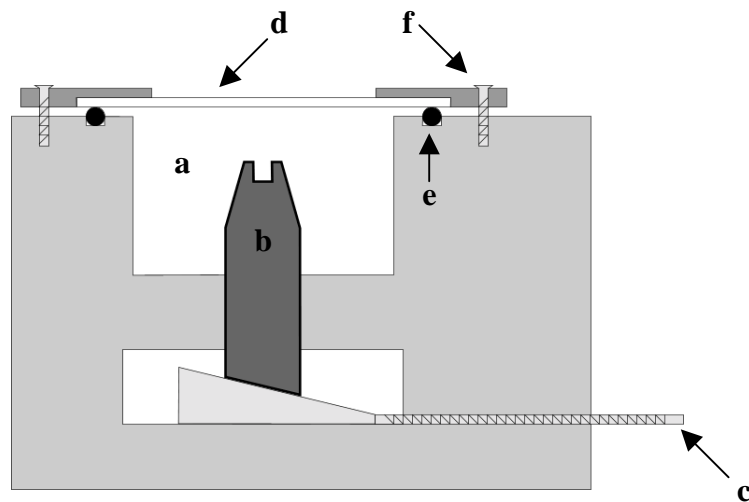


Abbildung 2.9: UV-Vis-Probenträger, in dem luftempfindliche Proben unter Schutzgas vermessen werden können: **a:** mit Schutzgas gefüllter Probenraum; **b:** Stempel mit Probenhalter; **c:** Schraube zur Höhenverstellung des Probenträgers; **d:** Quarzglasscheibe; **e:** Dichtungsring in Vertiefung; **f:** Deckel mit Schrauben zum Fixieren der Quarzglasscheibe

3 Ternäre Halogenide

3.1 Enneahalogenodimetallate

3.1.1 Literaturüberblick

Bereits im Jahr 1914 wurden Enneahalogenodimetallate in der Dissertation von Oscar Olsson^[21] erwähnt. In dieser Arbeit, die sich allgemein mit der Chemie von Wolfram und Molybdän beschäftigte, wurde unter anderem die Synthese von $K_3W_2Cl_9$ und $(NH_4)_3W_2Cl_9$ beschrieben. Seit dieser Zeit wurden die Systeme Alkalimetall-Übergangsmetall-Halogen umfassend untersucht und zahlreiche neue Enneahalogenodimetallate dargestellt.

Aus Tabelle 3.1 wird die Vielzahl der existierenden $A_3M_2X_9$ -Verbindungen im Bereich der Übergangsmetalle deutlich. Bei der Zusammenstellung der Tabelle wurden keine Fluoride (z.B. $Cs_3Fe_2F_9$ ^[22]), keine sonstigen Donorliganden (z.B. Phosphane) anstelle des Halogens sowie keine Ammoniumenneahalogenodimetallate berücksichtigt. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Verbindungen, in denen statt des Übergangsmetalls ein Hauptgruppenelement (z.B. Thallium: $Cs_3Tl_2Cl_9$ ^[23] oder Antimon: $Cs_3Sb_2Cl_9$ ^[24]) oder Seltenerdmetall (z.B. $Rb_3Ce_2I_9$ ^[25]) eingebaut ist, deren Untersuchungen nicht Bestandteil dieser Arbeit war und die daher nicht in die Tabelle aufgenommen wurden.

Im Bereich der Übergangsmetalle gibt es zwischen der dritten und neunten Gruppe von allen Elementen mit Ausnahme von Hafnium, Tantal und Cobalt sowie der siebten Gruppe $A_3M_2X_9$ -Verbindungen. Bei einem Teil der Elemente (z.B. Molybdän, Ruthenium und Scandium) sind ein Großteil der möglichen Enneahalogenodimetallate bereits dargestellt worden, was keineswegs bedeutet, dass in allen Fällen Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen vorliegen (siehe Scandium). In anderen Systemen hingegen sind nur wenige Vertreter des $A_3M_2X_9$ -Typs bekannt (z.B. Eisen, Osmium und Zirkonium).

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick, welche Enneahalogenodimetallate bereits in der Literatur beschrieben wurden. Dabei wurden bevorzugt diejenigen Literaturstellen ausgewählt, in denen Einkristallstrukturanalysen oder röntgenographische Untersuchungen an Pulvern durchgeführt wurden. Die grau hinterlegten Verbindungen wurden bereits röntgenographisch charakterisiert, die fett gedruckten anhand von Einkristallen.

Sc	Ti	V	Cr	Fe	Co
$K_3Sc_2Cl_9$ ^[26] $K_3Sc_2Br_9$ ^[27] $Rb_3Sc_2Cl_9$ ^[28, 29] $Rb_3Sc_2Br_9$ ^[28] $Rb_3Sc_2I_9$ ^[30] $Cs_3Sc_2Cl_9$ ^[28, 31, 29, 32] $Cs_3Sc_2Br_9$ ^[28, 31] $Cs_3Sc_2I_9$ ^[28, 30]	$K_3Ti_2Cl_9$ ^[33, 34, 35] $K_3Ti_2Br_9$ ^[36] $Rb_3Ti_2Cl_9$ ^[37] $Rb_3Ti_2Br_9$ ^[36, 37, 38] $Rb_3Ti_2I_9$ ^[39, 40, 37] $Cs_3Ti_2Cl_9$ ^[36, 37, 38] $Cs_3Ti_2Br_9$ ^[36, 37, 38]	$K_3V_2Cl_9$ ^[41] $Rb_3V_2Cl_9$ ^[11, 37] $Rb_3V_2Br_9$ ^[11, 37, 42] $Rb_3V_2I_9$ ^[11] $Cs_3V_2Cl_9$ ^[11, 40] $Cs_3V_2Br_9$ ^[37]	$K_3Cr_2Cl_9$ ^[36, 43, 44, 41] $Rb_3Cr_2Cl_9$ ^[36, 43, 44] $Rb_3Cr_2Br_9$ ^[37, 45, 46] $Cs_3Cr_2Cl_9$ ^[47, 40, 11, 48] $Cs_3Cr_2Br_9$ ^[49, 44, 50] $Cs_3Cr_2I_9$ ^[50]	$Rb_3Fe_2Cl_9$ ^[185] $Cs_3Fe_2Cl_9$ ^[186, 185, 48]	
Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh
$K_3Y_2Br_9$ ^[51] $Rb_3Y_2Br_9$ ^[51] $Cs_3Y_2Cl_9$ ^[52, 31] $Cs_3Y_2Br_9$ ^[53, 54, 55, 56] $Cs_3Y_2I_9$ ^[57]	$Cs_3Zr_2I_9$ ^[57, 58]	$Rb_3Nb_2Br_9$ ^[59, 60] $Cs_3Nb_2Cl_9$ ^[60] $Cs_3Nb_2Br_9$ ^[60] $Cs_3Nb_2I_9$ ^[60]	$K_3Mo_2Cl_9$ ^[9] $K_3Mo_2Br_9$ ^[1, 11, 9] $Rb_3Mo_2Cl_9$ ^[9, 61] $Rb_3Mo_2Br_9$ ^[1, 61] $Cs_3Mo_2Cl_9$ ^[49, 9, 61] $Cs_3Mo_2Br_9$ ^[49, 9] $Cs_3Mo_2I_9$ ^[1, 9]	$K_3Ru_2Cl_9$ ^[1, 62] $K_3Ru_2Br_9$ ^[1, 63] $Rb_3Ru_2Cl_9$ ^[1] $Rb_3Ru_2Br_9$ ^[1, 64, 63] $Cs_3Ru_2Cl_9$ ^[65] $Cs_3Ru_2Br_9$ ^[64, 63] $Cs_3Ru_2I_9$ ^[1]	$K_3Rh_2Cl_9$ ^[66, 67] $K_3Rh_2Br_9$ ^[66] $Rb_3Rh_2Cl_9$ ^[66] $Rb_3Rh_2Br_9$ ^[66] $Cs_3Rh_2Cl_9$ ^[1, 66] $Cs_3Rh_2Br_9$ ^[1, 66] $Cs_3Rh_2I_9$ ^[68]
La	Hf	Ta	W	Os	Ir
$Cs_3La_2Br_9$ ^[69]			$K_3W_2Cl_9$ ^[70, 71, 72] $Rb_3W_2Cl_9$ ^[72] $Rb_3W_2Br_9$ ^[73] $Cs_3W_2Cl_9$ ^[9, 72] $Cs_3W_2Br_9$ ^[74]	$Rb_3Os_2Br_9$ ^[75] $Cs_3Os_2Br_9$ ^[76]	$K_3Ir_2Cl_9$ ^[77, 78] $K_3Ir_2Br_9$ ^[77] $Rb_3Ir_2Cl_9$ ^[78, 79] $Rb_3Ir_2Br_9$ ^[78, 79] $Cs_3Ir_2Cl_9$ ^[77, 78, 79] $Cs_3Ir_2Br_9$ ^[77, 78, 79]

Tabelle 3.1: Übersicht über die in der Literatur erwähnten Enneahalogenodimetallate $A_3M_2X_9$ ($A = K, Rb, Cs$; $X = Cl, Br, I$)
 grau hinterlegt: röntgenographische Untersuchungen
 fett: Einkristallstrukturanalyse

Bei vielen in der Literaturliste aufgeführten Veröffentlichungen wurde großer Wert auf physikalische und physikochemische Untersuchungen an Enneahalogenodimetallaten gelegt. Diese beinhalten unter anderem IR-, Raman- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen sowie magnetische Messungen. Des Weiteren wurden Phasenuntersuchungen mittels thermischer Analysen (DTA, TG) durchgeführt^[80]. Dabei diente die Pulverdiffraktometrie häufig als Mittel zur Phasenanalyse^[34, 35].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein besonderer Schwerpunkt auf die Synthese und Charakterisierung von Enneahalogenodimetallaten der 3d-Metalle Titan, Vanadium und Chrom gelegt. Tabelle 3.2 fasst die in diesen Systemen an den jeweiligen Verbindungen durchgeführten Untersuchungen, die in der Literatur erwähnt werden, zusammen.

Verbindung	Struktur- untersuchungen	IR/Raman- Spektroskopie	UV/Vis- Spektroskopie	Magnetische Untersuchungen	Weitere Untersuchungen
$K_3Ti_2Cl_9$	33, 34, 35				35, 81, 82, 83, 84, 85
$K_3Ti_2Br_9$	36				36
$K_3Ti_2I_9$					
$Rb_3Ti_2Cl_9$	37				37, 86
$Rb_3Ti_2Br_9$	36, 37, 38	87		87	36, 37, 87, 88, 89, 90
$Rb_3Ti_2I_9$					
$Cs_3Ti_2Cl_9$	39^d , 40^f , 37	87, 91, 92	16, 93	16, 40, 87, 94, 95	37, 52, 86, 87, 88, 91, 96, 97, 98, 99, 100
$Cs_3Ti_2Br_9$	36, 37, 38				36, 37, 89, 90
$Cs_3Ti_2I_9$					
$K_3V_2Cl_9$	41				41, 101, 102
$K_3V_2Br_9$					
$K_3V_2I_9$					
$Rb_3V_2Cl_9$	11^d , 37				37, 80
$Rb_3V_2Br_9$	11^d , 37, 42			42	37, 42
$Rb_3V_2I_9$	11^d				
$Cs_3V_2Cl_9$	11^d , 40^f	42, 48		42, 48	40, 42, 48, 98, 103
$Cs_3V_2Br_9$	37				37
$Cs_3V_2I_9$					
$K_3Cr_2Cl_9$	36, 41, 43, 44	16, 104, 105		16, 44, 106, 107	16, 36, 41, 43, 44, 101, 107, 108, 109, 110, 111, 112
$K_3Cr_2Br_9$					
$K_3Cr_2I_9$					
$Rb_3Cr_2Cl_9$	36, 42, 44	104, 105	16, 113	16, 44	36, 37, 43, 108, 109, 113, 114
$Rb_3Cr_2Br_9$			45, 46		37, 20
$Rb_3Cr_2I_9$					
$Cs_3Cr_2Cl_9$	11^d , 40^f , 47^d , 44, 48, 50, 66	16, 91, 104, 105, 115, 116, 117	17, 66, 115, 118	44, 91, 115, 119, 120, 121, 122	37, 43, 48, 91, 108, 114, 119, 122 bis 134
$Cs_3Cr_2Br_9$	49^f , 44, 50	105	46, 135 bis 140	44, 50, 120, 138, 139, 141 bis 145	37, 122, 124, 130, 131, 132, 140, 144 bis 147
$Cs_3Cr_2I_9$	50			50, 109, 148, 149, 150	124, 148

Tabelle 3.2:

In der Literatur beschriebene Untersuchungen an Verbindungen $A_3M_2X_9$ (A = K, Rb, Cs; M = Ti, V, Cr; X = Cl, Br, I).

fett: Einkristallstrukturanalyse, f: Filmmethoden,

d: Diffraktometermessungen

Um die Tabelle übersichtlicher zu gestalten und bereits durchgeführte Untersuchungen hervorzuheben, wurden die entsprechenden Felder grau hinterlegt. Die in der Spalte Strukturuntersuchungen fett gedruckten Literaturstellen enthalten Einkristallstrukturanalysen.

Die in den beiden Tabellen zusammengetragenen Daten zeigen, dass Enneahalogenodimetallate der Übergangsmetalle bereits intensiv untersucht wurden. Hierbei wurden zur Charakterisierung der Verbindungen vielfach lediglich spektroskopische und magnetische Messungen herangezogen und die exakte röntgenographische Bestimmung relevanter geometrischer Parameter vernachlässigt. Die dadurch entstandene Lücke stellt einen der Ansatzpunkte dieser Arbeit dar, in der über festkörperchemische Umsetzungen versucht wurde, Einkristalle zu züchten, die zur röntgenographischen Strukturanalyse geeignet sind. Die auf diese Weise zugänglichen strukturellen Parameter sollen, in Kombination mit zusätzlich durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen, ein genaueres Bild der bei den Enneahalogenodimetallaten strukturbestimmenden Einheit, dem M_2X_9 -Doppeloktaeder, geben. Letztendlich soll dies wiederum zu einem besseren Verständnis der in diesen Systemen möglichen Metall-Metall-Wechselwirkungen führen.

3.1.2 Strukturen der Enneahalogenodimetallate

Enneahalogenodimetallate haben die Zusammensetzung $A_3M_2X_9$, wobei A ein einwertiges Kation, meistens ein Alkalimetall, darstellt. M ist ein dreiwertiges Kation (z.B. Übergangsmetall) und X ein Halogenidion. Die Strukturen dieser Verbindungen können als Defekt- und Stapelvarianten der Perowskitstruktur^[151] aufgefasst werden.

Der Strukturfamilie der Perowskite, welche die allgemeine Zusammensetzung AMX_3 haben, gehören sowohl der kubische ($CaTiO_3$) als auch der hexagonale Perowskit ($CsNiCl_3$) sowie verschiedene Stapelvarianten von diesen an. Das gemeinsame Strukturmotiv der verschiedenen Perowskitvarianten sind hexagonale AX_3 -Schichten (siehe auch Abbildung 3.2), die unter Vermeidung von A-A-Kontakten dichtest gepackt sind. Die nur von X gebildeten Oktaederlücken sind vollständig mit Übergangsmetall (M) besetzt.

Im $CaTiO_3$ bilden Calcium und Sauerstoff zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung mit der für diese üblichen Schichtenfolge ABC. Titan besetzt alle Oktaederlücken, die ausschließlich von Sauerstoff gebildet werden bzw. ein Viertel aller in der Struktur vorhandenen Oktaederlücken, so dass ein dreidimensionales Netzwerk aus allseits eckenverknüpften TiO_6 -Oktaedern (Abbildung 3.1) gebildet wird, in dessen Lücken Calcium eingelagert ist. Bei alleiniger Betrachtung des TiO_6 -Oktaedernetzwerks bzw. durch Weglassen des Calciums aus $CaTiO_3$ liegt die ReO_3 -Struktur vor.

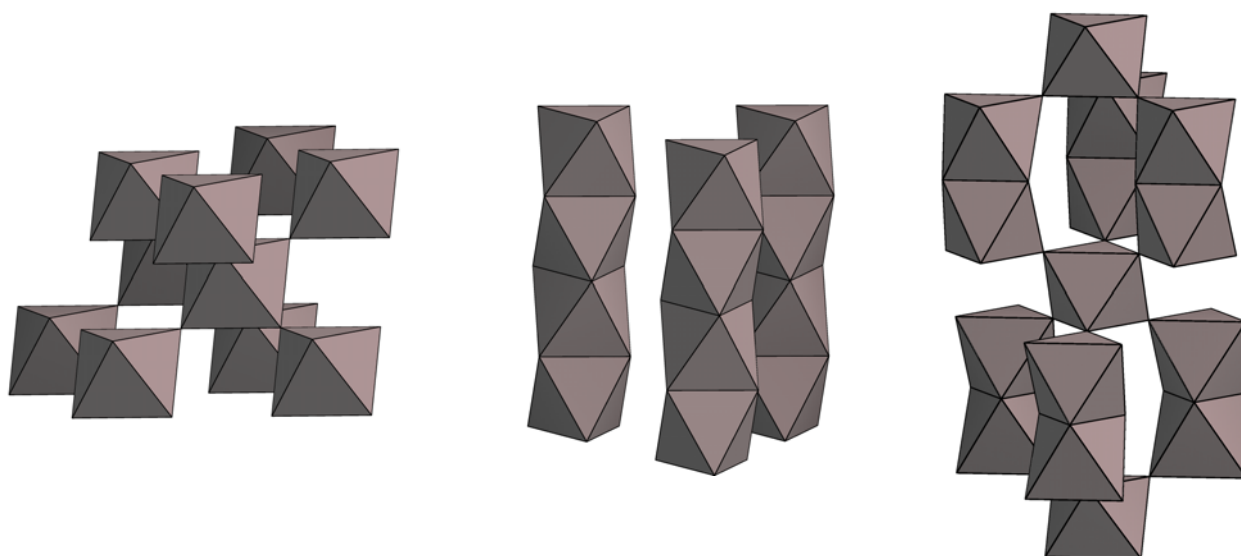


Abbildung 3.1: Verknüpfung der MX_6 -Oktaeder beim kubischen (links) und hexagonalen Perowskit (Mitte) sowie bei einer Stapelvariante mit der Stapelfolge hcc (rechts)

Als eine Defektvariante dieser Struktur kann der K_2PtCl_6 -Typ (siehe auch Kapitel 3.1.3.5.1) aufgefasst werden, in dem die Hälfte der im Perowskit besetzten Oktaederlücken leer bleibt, so dass in der Struktur isolierte Oktaeder vorliegen. Außerdem ist es möglich, die K_2PtCl_6 -Struktur über die Fluoritstruktur (CaF_2) zu beschreiben, indem man das Calcium durch die $PtCl_6$ -Einheit und das Fluorid durch das Kalium ersetzt.

Die hexagonal dichteste Kugelpackung des $CsNiCl_3$ wird von Cäsium und Chlor gebildet. Dabei werden im hexagonalen Perowskit alle nur von Anionen aufgespannten Oktaederlücken von Nickel besetzt, womit sich Ketten aus flächenverknüpften $NiCl_6$ -Oktaedern ergeben. Die Strukturen von $Cs_3Ti_2Cl_9$ und $Cs_3Fe_2F_9$ können als Defektvarianten dieses Typs aufgefasst werden. Nähere Erläuterungen zu diesen Strukturen finden sich in Kapitel 3.1.2.2.

In einer der möglichen Stapelvarianten kristallisiert die hexagonale Hochtemperaturform des $BaTiO_3$, dessen BaO_3 -Schichten die Stapelfolge hcc aufweisen. Dadurch ergeben sich in der hexagonalen Stapelsequenz flächenverknüpfte Doppeloktaeder, die über einzelne Oktaeder mit den nächsten Doppeloktaedern eckenverknüpft sind (Abbildung 3.1 rechts). Eine Defektvariante dieses Typs ist die $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Struktur, auf die später noch ausführlich als eine der möglichen Enneahalogenodimetallat-Strukturen eingegangen wird (Kapitel 3.1.2.1).

Da bei den Enneahalogenodimetallaten ebenso wie bei den Perowskiten die dichteste Kugelpackung aus A und X aufgebaut ist, ergibt sich auch bei diesen die Forderung nach der näherungsweisen Erfüllung der Perowskitbedingung:

$$t = \frac{r(A) + r(X)}{\sqrt{2}[r(M) + r(X)]} \quad \text{mit } t \approx 1$$

$r(X)$: Radius des Anions
 $r(M)$: Radius des kleinen Kations
 $r(A)$: Radius des großen Kations

Mit Hilfe des Toleranzfaktors t ist es möglich, Abschätzungen zur Stabilität der Struktur vorzunehmen, indem man das Ausmaß der Verzerrung der dichtesten Kugelpackung aufgrund der Differenz der Ionenradien von A und X ermittelt. Dabei ergibt sich für die Geometrie der idealen kubischen Perowskitstruktur der Wert von $t = 1$. Die tatsächlich für die kubische Struktur beobachteten Werte liegen zwischen 0,89 und 1. Bei den hexagonalen Stapelvarianten der Struktur beobachtet man dagegen normalerweise t -Werte größer als eins. Allerdings kann der Toleranzfaktor nur ein grober Richtwert sein, da Perowskite sowie auch die $A_3M_2X_9$ -Verbindungen keine reinen Ionenverbindungen sind. In Abhängigkeit von den beteiligten Elementen liegen mehr oder weniger starke kovalente Bindungsanteile vor, und Stabilitätsbetrachtungen können nicht allein aufgrund von Radienverhältnissen erfolgen.

Wie bereits weiter oben beschrieben, stellen die Enneahalogenodimetallate Defektvarianten der jeweiligen Perowskite dar, bei denen jeweils ein Drittel der M-Positionen unbesetzt bleibt ($3 \text{ AMX}_3 \Rightarrow \text{A}_3\text{M}_2\Box\text{X}_9$). In den $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen treten die typischen isolierten flächenverknüpften Doppeloktaeder auf, anhand derer Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen nur zwei Zentren untersucht werden können. Dabei ist für das Auftreten von Oktaederflächenverknüpfung die Existenz einer hexagonalen Schichtenfolge (ABA) unerlässlich. Im Folgenden wird auf drei Strukturtypen der Enneahalogenodimetallate eingegangen, die bei den in der Literatur bekannten Verbindungen vorliegen.

3.1.2.1 Der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ

3.1.2.1.1 Struktur in $P6_3/mmc$

Die Enneahalogenodimetallate des $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typs kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und können als Defektvariante der Klasse des hexagonalen 6L-Perowskits angesehen werden, zu der unter anderem die hexagonale Hochtemperaturmodifikation des BaTiO_3 gehört. Im $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ bilden Cäsium und Chlor eine dichteste Kugelpackung, die aus dicht gepackten AX_3 -Schichten (Abbildung 3.2) so aufgebaut wird, dass Cäsium nur von Chlor umgeben ist.

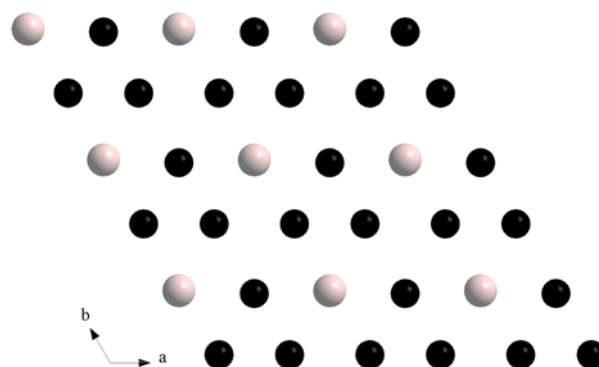


Abbildung 3.2: Anordnung der Atome in einer AX_3 -Schicht

Dazu wechselt sich jeweils eine reine Halogenreihe mit einer abwechselnd von Alkalimetall und Halogen besetzten Reihe ab. Aus den so aufgebauten Schichten ergibt sich die dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge ABACBC bzw. hcc (Abbildung 3.4).

Dabei kommen die AX_3 -Schichten so zu liegen, dass das Alkalimetall auch in den darüber und darunter liegenden Schichten als nächste Nachbarn nur Halogenatome hat. Das heißt, die Alkalimetallatome sind von zwölf Halogenatomen umgeben, während die Halogenatome von jeweils vier Alkalimetall- und acht Halogenatomen koordiniert sind. Entsprechend der hexagonalen bzw. kubischen Stapelsequenz bilden die zwölf umgebenden Atome dabei jeweils ein Antikuboktaeder bzw. Kuboktaeder (Abbildung 3.3).

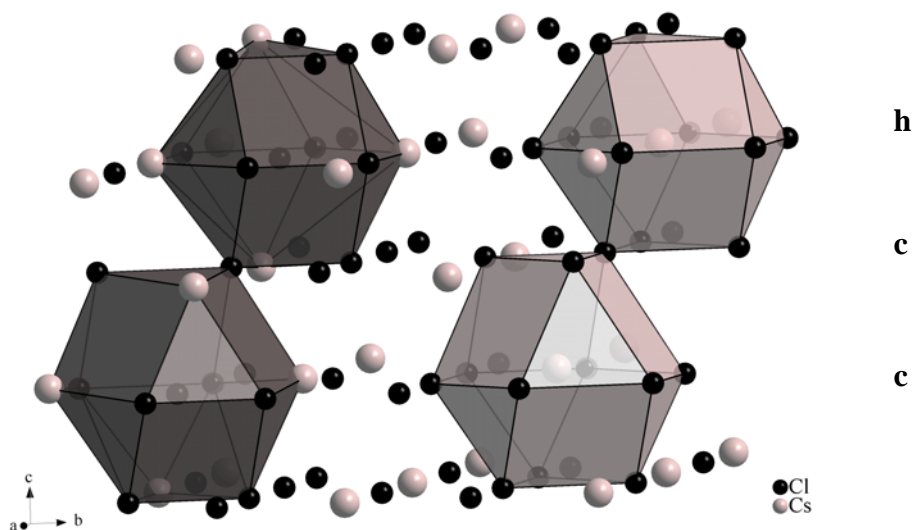


Abbildung 3.3: Koordinationspolyeder der dichtesten Kugelpackung im $Cs_3Cr_2Cl_9$

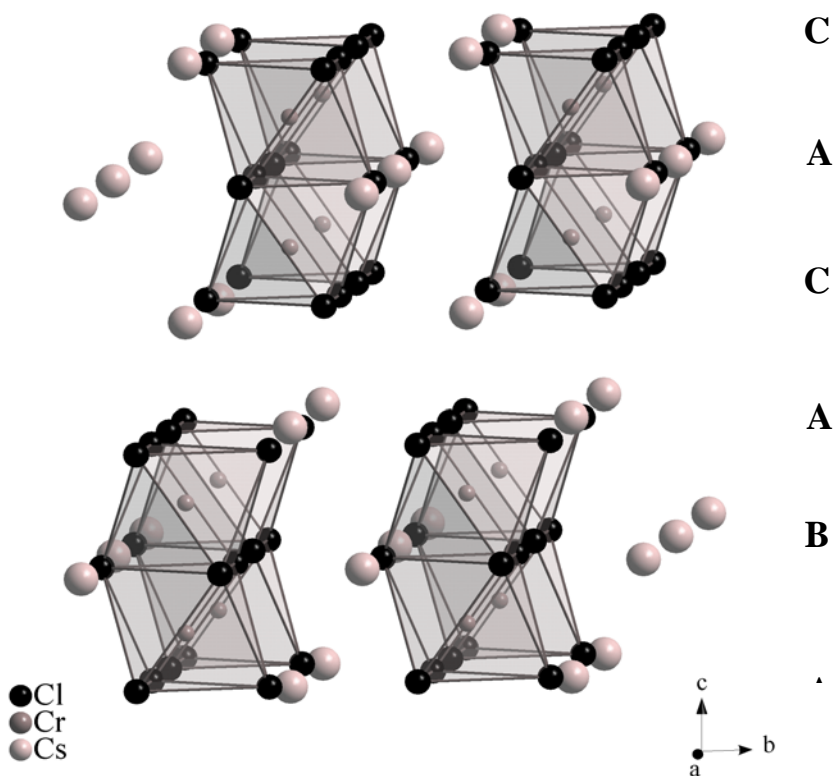


Abbildung 3.4: Schichtenfolge der AX_3 -Schichten und Besetzung der Oktaederlücken im $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ

Die Chromatome besetzen zwei Drittel aller nur von Chlor umgebenen Oktaederlücken, was einem Sechstel der in der dichtesten Packung insgesamt vorhandenen Oktaederlücken entspricht. Dabei bleiben diejenigen unbesetzt, die sich ausschließlich in Nachbarschaft zu kubischen Schichtsequenzen befinden. Lediglich in dieser Tatsache unterscheidet sich diese Struktur von dem bereits oben beschriebenen hexagonalen 6L-Perowskit BaTiO_3 , wo alle nur von Sauerstoff gebildeten Oktaederlücken von Titan besetzt sind, und die in $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ isolierten flächenverknüpften Doppeloktaeder über einzelne Oktaeder eckenverknüpft sind. Die alleinige Besetzung der Oktaederlücken der hexagonalen Sequenz ABA in der $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Struktur ermöglicht hingegen die Existenz **isolierter** flächenverknüpfter M_2X_9 -Doppeloktaeder (Abbildung 3.5).

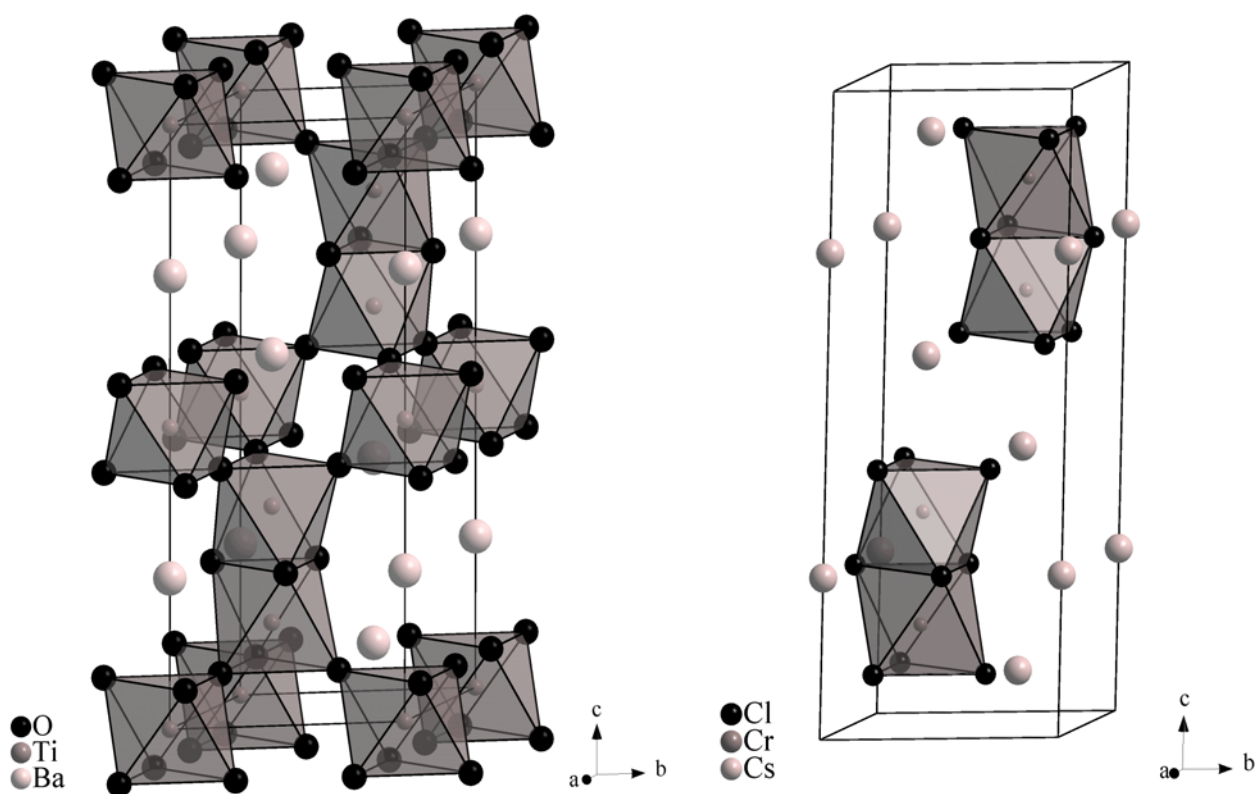


Abbildung 3.5: Gegenüberstellung der Elementarzellen des hexagonalen 6L-Perowskits BaTiO_3 (links) und der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Struktur (rechts). Zur besseren Übersicht sind die MX_6 -Polyeder dargestellt

In der Elementarzelle des $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typs befinden sich zwei dieser Doppeloktaeder-Einheiten, die als strukturbestimmendes Motiv dieser Verbindungsklasse angesehen werden können. Die Doppeloktaeder sind dabei derart angeordnet, dass die Ebene der überbrückenden Halogenatome mit der in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ vorliegenden Spiegelebene auf der Höhe

$z = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ zusammenfällt. Eine andere Spiegelebene verläuft senkrecht dazu mittig durch beide Doppeloktaeder und geht bei der Symmetriereduktion zur Raumgruppe $P6_3/m$ verloren (siehe folgendes Kapitel).

Da die dichteste Kugelpackung aus den zwei verschiedenen Komponenten A und X aufgebaut ist, wird diese um so mehr verzerrt, je unterschiedlicher die Radien von A und X sind. Ist die Radiendifferenz groß, weicht die Kugelpackung stark von ihrem Ideal ab, und es kann zu Symmetrierniedrigungen oder sogar zur Verwirklichung anderer Strukturen kommen. Eine solche Symmetrierniedrigung aufgrund deutlich unterschiedlicher Radien von A und X liegt der $A_3M_2X_9$ -Variante in der Raumgruppe $P6_3/m$ zugrunde (z.B. $K_3Ti_2Cl_9$). Auf diesen Typ wird im Folgenden eingegangen.

3.1.2.1.2 Variante in $P6_3/m$

Die Struktur der Verbindungen in der Raumgruppe $P6_3/m$ ist denen in der höhersymmetrischen Raumgruppe sehr ähnlich. Weder die Anordnung der Schichten noch das Auffüllen der Lücken werden durch die Symmetrierniedrigung beeinflusst. $P6_3/m$ ist eine Untergruppe von $P6_3/mmc$, die durch einen translationengleichen Übergang des Index zwei aus $P6_3/mmc$ hervorgeht.

Vergleicht man die in den Enneahalogenodimetallaten besetzten Atompositionen der beiden Raumgruppen, erkennt man, dass die Zähligkeit der Lagen gleich bleibt, die Lagesymmetrie jedes Atoms sich jedoch durch Wegfall einer Spiegelebene verändert (Tabelle 3.3). Bei der Atomposition von A1 geht zusätzlich zu dieser noch eine zweizählige Drehachse verloren.

	<i>$P6_3/mmc$</i>		<i>$P6_3/m$</i>	
Atom	Lage	Lagesymmetrie	Lage	Lagesymmetrie
A1	2b	-6m2	2a	-6
A2	4f	3m	4f	3
M	4f	3m	4f	3
X1	6h	mm	6h	m
X2	12k	m	12i	1

Tabelle 3.3: Lagen der Enneahalogenodimetallate in $P6_3/mmc$ bzw. $P6_3/m$ mit ihren dazugehörigen Lagesymmetrien

Wie bereits oben erwähnt, kann eine solche Symmetrierniedrigung durch die stark differierenden Radien der an der Kugelpackung beteiligten Komponenten zustande kommen. Die so vorliegende verzerrte Kugelpackung bedingt eine Anpassung der Orientierung der Doppeloktaeder, wobei diese sich um die dreizählige Achse drehen, was zu einer Symmetriereduktion in der Zelle durch Verlust der Spiegelebene parallel zur dreizähligen Achse führt (Abbildung 3.6). Dennoch bleibt die D_{3h} - bzw. $\bar{6}m2$ -Symmetrie des Doppeloktaeders erhalten, obwohl die Lagesymmetrie in der niedriger symmetrischen Raumgruppe nur noch C_{3h} bzw. $\bar{6}$ vorschreiben würde.

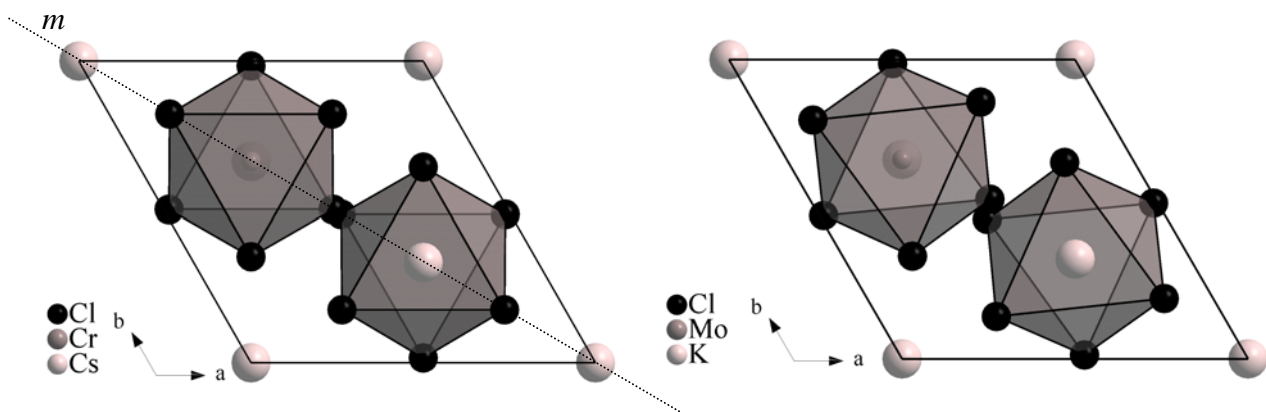


Abbildung 3.6: Verdrehung des M_2X_9 -Doppeloktaeders in der Raumgruppe $P6_3/m$ am Beispiel von $K_3Mo_2Cl_9$ ^[1] (rechts) im Vergleich zum $Cs_3Cr_2Cl_9$ (links) in $P6_3/mmc$

3.1.2.2 Defektvarianten des hexagonalen Perowskits

Außer den Enneahalogenodimetallaten des $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typs gibt es zwei weitere mögliche Strukturtypen, in denen diese Verbindungen vorkommen können. Sowohl der $Cs_3Ti_2Cl_9$ - als auch der $Cs_3Fe_2F_9$ -Typ können als Defektvarianten des hexagonalen 2H-Perowskits aufgefasst werden, bei denen lediglich andere Oktaederlücken unbesetzt bleiben. Abbildung 3.7 stellt die verdreifachte Elementarzelle des $CsNiCl_3$ -Typs den Elementarzellen dieser beiden Defektstrukturen gegenüber.

Durch die Ordnung der Defekte kommt es bei beiden Strukturen zu einer Verdreifachung der Elementarzelle in c-Richtung. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die MX_6 -Oktaeder eingezeichnet.

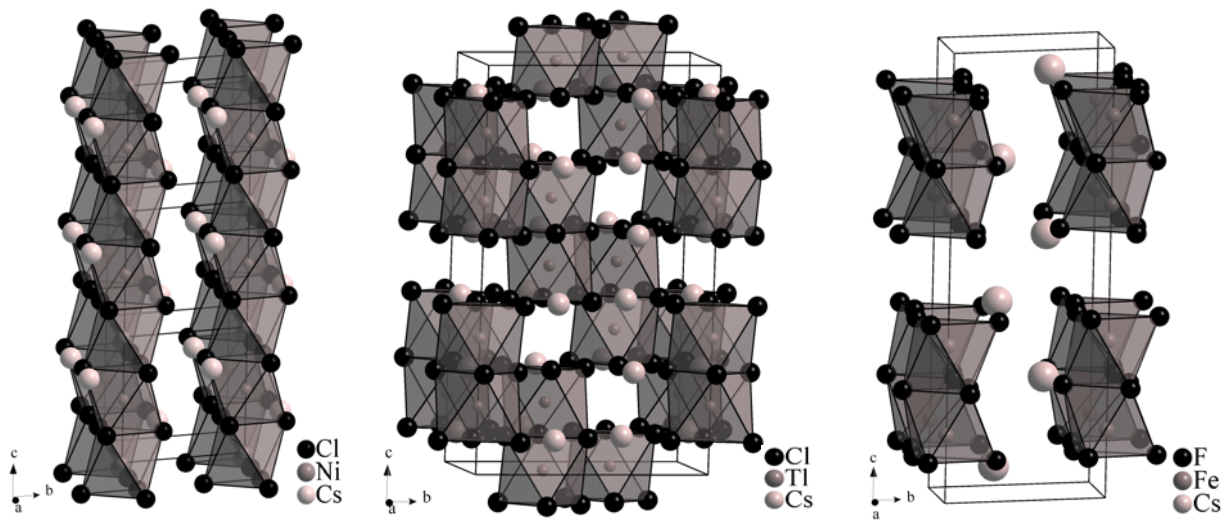


Abbildung 3.7: Darstellung der in c-Richtung verdreifachten Elementarzelle des hexagonalen CsNiCl₃-Typs (links) sowie der beiden Elementarzellen der Enneahalogenodimetallate Cs₃Tl₂Cl₉^[32] (mitte) und Cs₃Fe₂F₉^[22] (rechts)

3.1.2.2.1 Cs₃Tl₂Cl₉-Typ

Die rhomboedrische Zelle des Cs₃Tl₂Cl₉-Typs ist der Raumgruppe $\bar{R}3c$ zuzuordnen. Als eine Defektvariante des CsNiCl₃-Typs, der die Raumgruppe $P6_3/mmc$ aufweist, besteht auch dieser Strukturtyp aus dichtest gepackten AX₃-Schichten der Schichtenfolge ABABAB. Seine Metrik lässt sich vom 2H-Perowskit mit den Beziehungen $a' = \sqrt{3}a$, $c' = 3c$ und $V' = 9V$ ableiten. Dazu wird zunächst ein translationengleicher Übergang zweiter Ordnung vom CsNiCl₃, welches in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert, zur Raumgruppe $\bar{P}31c$ durchgeführt. Es folgt ein klassengleicher Übergang dritter Ordnung zur Raumgruppe $\bar{R}3c$ (Abbildung 3.8 links). Daraus ergeben sich sechs Schichten für eine Wiederholungseinheit und somit etwa eine Verdreifachung der c-Gitterkonstanten. Diese Vergrößerung ist eine direkte Folge der bezogen auf den Perowskit zusätzlich unbesetzten Oktaederlücken. Diese sind so in der Struktur verteilt, dass in jeder Zwischenschicht zwei Drittel der nur von X umgebenen Oktaederlücken besetzt sind.

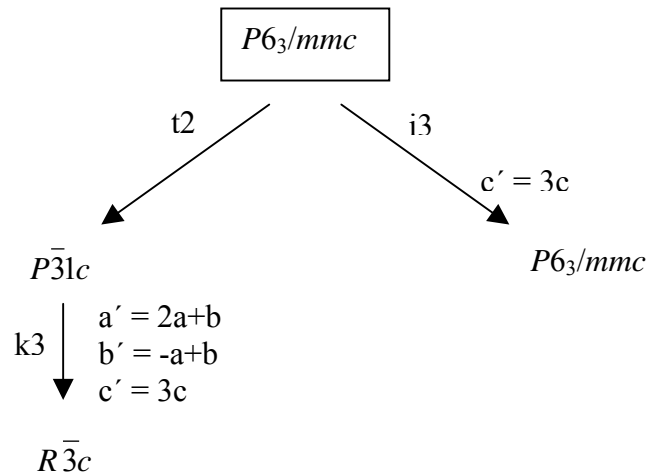


Abbildung 3.8: Symmetrie-Übergänge dargestellt als Symmetriestammbaum: Symmetrieabbau vom CsNiCl_3 - zum $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ -Typ (links) bzw. zum $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ -Typ (rechts)

3.1.2.2.2 $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ -Typ

Die Enneahalogenodimetallate des $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ -Typs kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Im Unterschied zur zuvor besprochenen Struktur sind in zwei aufeinanderfolgenden Zwischenschichten alle nur von X umgebenen Oktaederlücken besetzt. Die darauffolgende bleibt leer. Mit den Beziehungen $a' = a$, $c' = 3c$ und $V' = 3V$ lässt sich seine Metrik vom 2H-Perowskit ableiten. Von der Struktur des CsNiCl_3 in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ erfolgt dazu ein isomorpher Übergang dritter Ordnung, bei dem die Raumgruppe erhalten bleibt und die c-Gitterkonstante verdreifacht wird (Abbildung 3.8 rechts).

3.1.2.3 Die M_2X_9 -Einheit als Modell für Metall-Metall-Wechselwirkungen

Die Enneahalogenodimetallate sind aufgrund ihrer isolierten M_2X_9 -Baueinheit gut als Modellverbindung zur Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen geeignet. Dabei ist es möglich, sich bei der Diskussion auf die flächenverknüpften Doppeloktaeder zu beschränken, also den einfachsten möglichen Fall einer Metall-Metall-Wechselwirkung zu betrachten.

Zunächst ist es wichtig, einen Bezugspunkt für den Vergleich der geometrischen Veränderungen bei realen flächenverknüpften Doppeloktaedern zu schaffen. Dafür betrachtet man die ideale Geometrie der M_2X_9 -Einheit, die aus zwei unverzerrten Oktaedern mit gemeinsamer Fläche aufgebaut ist. Das so gebildete flächenverknüpfte Doppeloktaeder hat somit nur einen Metall-Halogen-Abstand, die X-M-X-Winkel (α) sind 90° und die M-X_b-M-Winkel (β) $70,53^\circ$. Daraus ergibt sich, dass die Metallatome sich genau zwischen den beiden Ebenen befinden, welche von den terminalen bzw. den verbrückenden Halogenatomen aufgespannt werden. Abbildung 3.9 gibt eine Übersicht der Parameter, mit deren Hilfe Art und Größe der Verzerrungen charakterisiert werden können.

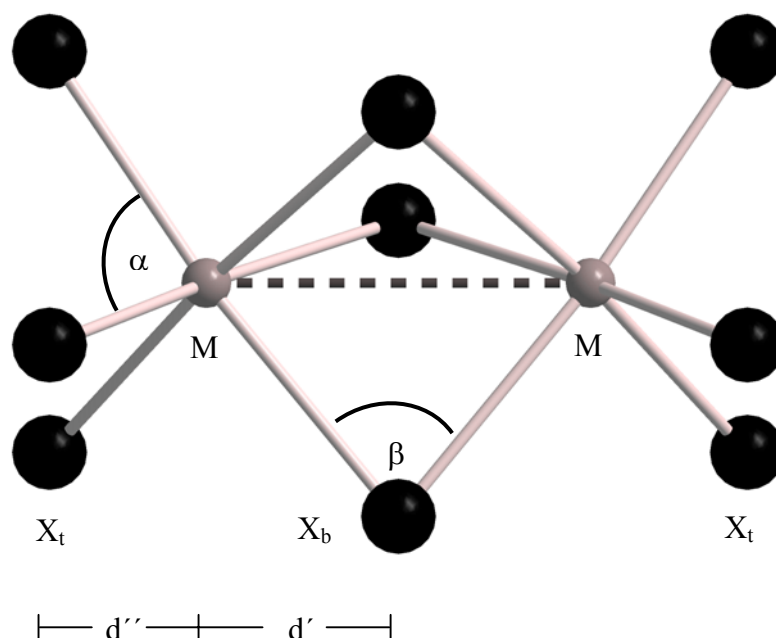


Abbildung 3.9: Relevante geometrische Parameter im M_2X_9 -Doppeloktaeder

Außer den bereits oben erwähnten Größen zeigt die Abbildung die von Cotton und Ucko^[10] definierten Parameter d' und d'' . Dabei gibt d' den Senkrecht-Abstand zwischen dem Metall und der Ebene der verbrückenden Halogenatome sowie d'' den Senkrecht-Abstand zwischen dem Metall und der Ebene der terminalen Halogenatome an. Auch der Quotient von d'/d'' gibt Hinweise auf die zwischen den Metallzentren vorhandenen Wechselwirkungen. Für die ideale unverzerrte Baugruppe ergibt sich der Wert für $d'/d'' = 1$.

Die Geometrie des Doppeloktaeders ist stark von den Metall-Metall-Wechselwirkungen abhängig. Handelt es sich um repulsive Wechselwirkungen, wird der Metall-Metall-Abstand größer, das heißt die Baugruppe wird gestreckt. Dadurch rücken die verbrückenden Halogenatome näher zusammen, und die Einheit wird insgesamt schlanker. Herrschen zwischen den Metallatomen attraktive Wechselwirkungen, wird der Metall-Metall-Abstand kürzer und die M_2X_9 -Einheit wird gestaucht. Die verbrückenden Halogenatome rücken auseinander, so dass das Doppeloktaeder sowohl breiter als auch kürzer wird. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die Veränderung der Winkel in der M_2X_9 -Baueinheit bei repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen.

Winkel:	repulsive Wechselwirkung	attraktive Wechselwirkung
$X_t-M-X_t (\alpha)$	$> 90^\circ$	$< 90^\circ$ (mit Ausnahmen)
X_b-M-X_b	$< 90^\circ$	$> 90^\circ$
X_t-M-X_b	$> 90^\circ$ (mit Ausnahmen)	$< 90^\circ$ (mit Ausnahmen)
$M-X_b-M (\beta)$	$> 70,53^\circ$	$< 70,53^\circ$

Tabelle 3.4: Veränderung der Winkel im M_2X_9 -Doppeloktaeder bei repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen

In Tabelle 3.5 werden Änderungen ausgesuchter Abstände im Doppeloktaeder aufgrund repulsiver oder attraktiver Wechselwirkungen dargestellt.

Abstände:	repulsive Wechselwirkung	attraktive Wechselwirkung
$M-X_t$	wird kleiner	wird größer
$M-X_b$	wird größer	wird kleiner
$M-M (2*d')$	wird größer	wird kleiner
d' / d''	> 1	< 1

Tabelle 3.5: Abstandsänderungen im M_2X_9 -Doppeloktaeder aufgrund von repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen

Attraktive Wechselwirkungen wurden bei $A_3M_2X_9$ -Verbindungen nur bei Enneahalogenodimetallaten beobachtet, die in der $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Struktur vorliegen. Dabei hängt die Ausbildung und Stärke der Bindung vom jeweiligen Metall ab. Erwartet werden Metall-Metall-Bindungen bei 4d- und 5d-Metallen, die über ungepaarte Elektronen verfügen. Dagegen sind sowohl bei 3d- als auch bei Hauptgruppenmetallen Metall-Metall-Bindungen auszuschließen.

In der Praxis ist es nicht immer einfach, nur aus den absoluten Werten der einzelnen Parameter Aussagen über Art und Stärke der Wechselwirkungen zu machen. So ist infolge der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der M^{3+} -Kationen immer von einem repulsiven Anteil auszugehen. Darüber hinaus hat in Systemen mit vollbesetzten d-Zuständen auch die Durchdringung dieser Orbitale stets abstoßenden Charakter. Des Weiteren ist die Geometrie der Doppeloktaeder-Einheit nicht nur von den Metall-Metall-Wechselwirkungen, sondern auch von der Natur des Halogens und der Alkalimetallmatrix abhängig.

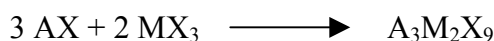
3.1.3 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, sowohl neue als auch bereits beschriebene Enneahalogenodimetallate in einkristalliner Form darzustellen, um sie über röntgenographische (Einkristall- und Pulverdiffraktometrie) sowie spektroskopische Methoden (IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie) möglichst exakt zu charakterisieren. Im Bereich der Übergangsmetalle lag der Schwerpunkt der Forschung bei Titan, Vanadium und Chrom.

Es gelang die Darstellung von drei neuen Enneahalogenodimetallaten sowie die Einkristallzucht von acht Verbindungen, deren Strukturbestimmung bislang lediglich auf Pulverdaten basierte. Darüber hinaus wurden drei bereits anhand von Einkristallstrukturanalysen charakterisierte Enneahalogenodimetallate mit deutlich besseren Daten reproduziert.

Aufgrund der so erhaltenen exakten Strukturdaten war es möglich, an dieser Modellverbindung Metall-Metall-Wechselwirkungen zu diskutieren. Dabei konnten die $A_3M_2X_9$ -Verbindungen der 3d-Metalle mit repulsiven Wechselwirkungen mit den bereits aus der Literatur^[1, 65, 49] bekannten Verbindungen mit attraktiven Wechselwirkungen verglichen werden.

Die Synthese aller $A_3M_2X_9$ -Verbindungen erfolgte durch Festkörperreaktion. Dabei wurde je nach Verfügbarkeit der Ausgangssubstanzen einer der möglichen Synthesewege ausgewählt. Eine Variante ist es, die Edukte so auszuwählen, dass diese bereits in der richtigen Oxidationsstufe vorliegen. Dazu wird das Alkalimetallhalogenid mit dem Trihalogenid des Übergangsmetall in stöchiometrischen Mengen im Verhältnis 3 : 2 eingewogen und umgesetzt.



Zum Anderen besteht die Möglichkeit, dass ein Übergangsmetallhalogenid einer höheren Oxidationsstufe verwendet und durch Zugabe einer entsprechenden Menge des elementaren Übergangsmetalls in situ reduziert wird. Es wird wiederum mit stöchiometrischen Mengen gearbeitet, so dass beispielsweise Alkalimetallhalogenid, Übergangsmetalltetrahalogenid und das Übergangsmetall im Verhältnis 6 : 3 : 1 umgesetzt werden.



Schließlich kann das Alkalimetallhalogenid mit dem Übergangsmetall und dem elementaren Halogen im Verhältnis 3 : 2 : 3 zusammengegeben werden, um das Enneahalogenodimetallat darzustellen.



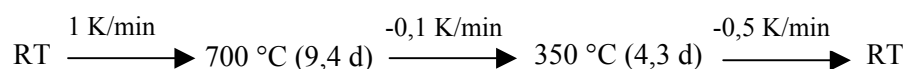
3.1.3.1 Neue Enneahalogenodimetallate

In dieser Arbeit gelang erstmalig die Synthese der Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$. Über festkörperchemische Umsetzungen konnten jeweils zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden, die mit dem IPDS röntgenographisch untersucht wurden. Die neu erhaltenen Phasen kristallisieren isotyp zu $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$.

3.1.3.1.1 $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

Darstellung

Die Darstellung von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ -Einkristallen gelang durch Festkörperreaktion bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 700 °C. Es wurden dazu 0,238 g (0,916 mmol) Cäsiumiodid, 0,255 g (0,458 mmol) Titan-tetraiodid und 0,007 g (0,152 mmol) Titan eingewogen und unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N*) umgesetzt.



*N: Kammerofen der Firma Nabertherm

Strukturbestimmung

Nach der Umsetzung in einer Quarzglasampulle wurde als Reaktionsprodukt ein schwarzer Regulus sowie einige schwarze Kristalle erhalten. Zur röntgenographischen Untersuchung wurde ein schwarzes, rautenförmiges Plättchen präpariert und die Intensitäten von 883 unabhängigen Reflexen ermittelt. Auf Basis der Struktur des $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typs mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ konvergierte die Verfeinerung bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(\text{F}) = 0,0569$ und $wR_2(\text{I}) = 0,1709$. Bei der Strukturlösung ergab sich, dass $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ mit den Gitterkonstanten $a = 8,1488(12) \text{ \AA}$ und $c = 20,251(4) \text{ \AA}$ kristallisiert. Eine ausführliche Strukturbeschreibung der Enneahalogenodimetallate befindet sich in Kapitel 3.1.2.1.

Obwohl der Kristall eine gute Qualität aufwies, war seine Streukraft vergleichsweise gering, was sich sowohl im niedrigen $I/\sigma(\text{I})$ -Verhältnis von 0,69 als auch in einem Reflex-Parameter-Verhältnis von lediglich 7,9 ($I > 2\sigma(\text{I})$) manifestiert. Der Grund dafür ist darin zu finden, dass Cs^+ und I^- die gleiche Anzahl Elektronen haben. Dadurch sind die Ionen, welche die dichteste Packung bilden, durch Röntgenstrukturanalyse kaum zu unterscheiden und somit würde sich bei Vernachlässigung des Titans für die Packungsteilchen eine Subzelle mit der Gitterkonstante $a' = \frac{1}{2}a$ ergeben. Deshalb resultieren lediglich für gerade h- und k-Indizes intensive Reflexe. Die übrigen Reflexe sind sehr schwach, da sie im Wesentlichen nur die Streubeiträge des Titans als dem leichtesten Atom enthalten. Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie relevante geometrische Parameter sind den Tabellen 3.6 bis 3.9 zu entnehmen.

Cs₃Ti₂I₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,15 x 0,15 x 0,1 cm ³
relative Molmasse:	1636,64 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 8,1488(12) Å c = 20,251(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	1164,54 Å ³
Röntgendichte:	4,67 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	100 Aufnahmen à 10 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	0,69
gemessene Reflexe:	15677 (davon berücksichtigt: 15583)
unabhängige Reflexe:	883 (davon 158 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,4702 (σ = 0,1412)
Schwächungskoeffizient:	17,21 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000066
max. / min. Transmission:	0,16370; 0,0912
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,13 e ⁻ /Å ³ ; - 1,12 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,24 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0402·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0569 (158 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1709

Tabelle 3.6: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃Ti₂I₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,060(2)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,0748(3)	0,066(2)	1
Ti	4f	1/3	2/3	0,3398(5)	0,050(2)	1
I1	6h	0,4932(4)	2x	1/4	0,0531(9)	1
I2	12k	0,1699(3)	2x	0,4121(1)	0,0581(7)	1

Tabelle 3.7: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,058(4)	U_{11}	0,064(5)	0	0	0,029(2)
Cs2	0,063(2)	U_{11}	0,073(3)	0	0	0,031(1)
Ti	0,050(4)	U_{11}	0,049(6)	0	0	0,025(2)
I1	0,056(2)	0,042(2)	0,056(2)	0	0	0,021(1)
I2	0,060(1)	0,050(2)	0,060(1)	0,007(2)	0,004(1)	0,025(1)

Tabelle 3.8: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Ti – I1:	2,898(8) \AA	I2 – I2:	3,996(1) \AA
Ti – I2:	2,733(7) \AA	I1 – I2:	3,999(1) \AA
Ti – Ti:	3,636(1) \AA	Cs1 – I1:	4,0755(6) \AA
I1 – I1:	3,908(1) \AA		
Winkel:			
I1-Ti-I1:	84,8(2)°		
I2-Ti-I2:	94,0(3)°		
I1-Ti-I2:	90,44(6)°		
Ti-I1-Ti:	77,7(3)°		

Tabelle 3.9: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

Zur Phasenanalyse wurde von einer repräsentativen Probe des Regulus ein Pulverdiffraktogramm erstellt (Abbildung 3.10). Durch Vergleich mit dem theoretischem Pulverdiffraktogramm, welches aus Einkristalldaten errechnet wurde, konnte $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ als phasenreines Produkt identifiziert werden. Phasenreine Proben sind auch die Voraussetzung für die Messung physikalischer Eigenschaften (siehe Kapitel 3.1.3.6).

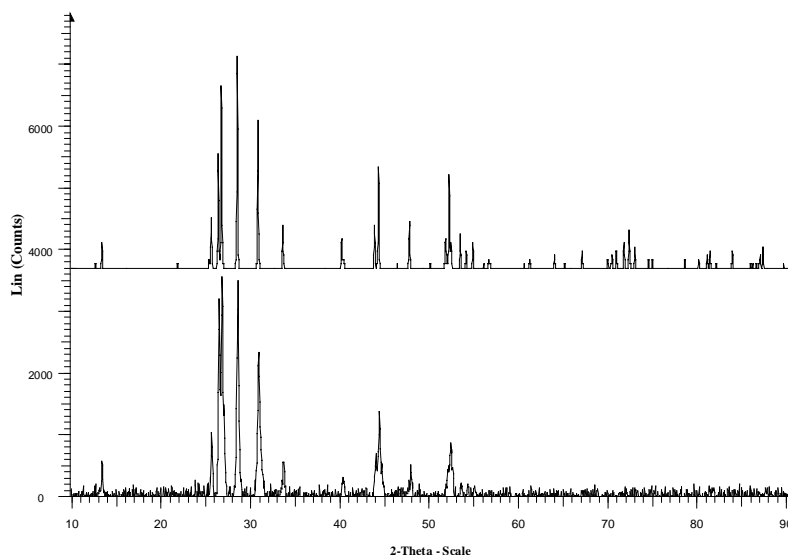


Abbildung 3.10: Gemessenes (unten) und berechnetes (oben) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

Um abzuschätzen, wie stark das Doppeloktaeder im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ verzerrt ist, werden dessen Abstände und Winkel mit denen des TiI_3 verglichen. Dies ist naheliegend, da auch bei dieser Struktur flächenverknüpfte TiI_6 -Oktaeder vorliegen. Im $\text{TiI}_3^{[152]}$ bilden dabei die flächenverknüpften Oktaeder Ketten, die zueinander parallel angeordnet sind, während im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ isolierte flächenverknüpfte Doppeloktaeder vorliegen. Daraus ergibt sich, dass die Umgebung der flächenverknüpften Oktaeder der beiden Strukturen recht verschieden sind, und deshalb der folgende Vergleich nur eine qualitative Aussage sein kann.

Betrachtet man den Titan-Titan-Abstand der beiden Verbindungen, ist der des $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ mit $3,636(1) \text{ \AA}$ im Vergleich zu dem des TiI_3 mit $3,251(1) \text{ \AA}$ stark aufgeweitet. Dies lässt auf repulsive Wechselwirkungen der Metalle im Enneahalogenodimetallat schließen, denn die Titanatome haben in dieser Struktur die Möglichkeit, in Richtung der terminalen Halogenatome auszuweichen. Diese Möglichkeit ist in der TiI_3 -Struktur nicht gegeben. Weitere Indizien für abstoßende Titan-Titan-Wechselwirkungen sind auch veränderte Titan-Iod-Abstände. Dabei verlängert sich der Abstand zwischen dem Titan und den verbrückenden Iodatomen (I1) im Enneahalogenodimetallat. Außerdem wird der Winkel, den

die Titanatome mit dem verbrückenden Iod einschließen, aufgeweitet. Genaue Daten sind aus Tabelle 3.10 zu entnehmen.

Abstände	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	TiI_3
Ti – I1:	2,898 Å	2,762 Å
Ti – I2:	2,733 Å	2,762 Å
Ti – Ti:	3,636 Å	3,251 Å

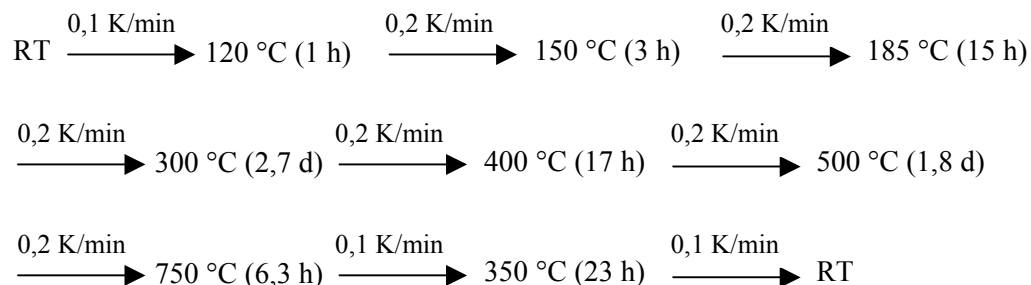
Winkel	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	TiI_3
I1-Ti-I1:	84,8°	88,9°
I2-Ti-I2:	94,0°	88,9°
Ti-I1-Ti:	77,7°	72,1°

Tabelle 3.10: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ und TiI_3 zur Verdeutlichung der repulsiven Ti-Ti-Wechselwirkungen im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$

3.1.3.1.2 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

Darstellung

Bei der Umsetzung von 0,237 g (0,913 mmol) Cäsiumiodid, 0,031 g (0,612 mmol) Vanadium und 0,232 g (0,914 mmol) Iod bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 750 °C wurden Einkristalle von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ erhalten. Es wurde das folgende Temperaturprogramm (N) verwendet.



Strukturbestimmung

Bei der Synthese wurde als Reaktionsprodukt sowohl ein schwarzer Regulus als auch zahlreiche schwarze Kristalle erhalten. Von diesen wurde für eine röntgenographische Untersuchung ein rautenförmiges, schwarzes Plättchen ausgesucht und ein Datensatz von 865 unabhängigen Reflexen erhalten. Dabei konvergierte die Verfeinerung, die auf Basis der Struktur des $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typs durchgeführt wurde, bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(\text{F}) = 0,0527$ und $wR_2(\text{I}) = 0,1500$. $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = 8,1027(11)$ Å und $c = 20,193(4)$ Å. Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie relevante geometrische Parameter sind den Tabellen 3.11 bis 3.14 zu entnehmen.

Cs₃V₂I₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	rautenförmiges Plättchen
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,15 x 0,15 x 0,04 cm ³
relative Molmasse:	1642,7 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 8,1027 (11) Å c = 20,193(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	1148,13 Å ³
Röntgendichte:	4,75 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 5 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	4,14
gemessene Reflexe:	12204 (davon berücksichtigt: 11572)
unabhängige Reflexe:	865 (davon 390 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1750 (σ = 0,0707)
Schwächungskoeffizient:	17,58 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000000
max. / min. Transmission:	0,1698; 0,0603
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,70 e ⁻ /Å ³ ; - 1,60 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,35 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0676·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0527 (390 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1500

Tabelle 3.11: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃V₂I₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,0488(6)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,57567(9)	0,0538(5)	1
V	4f	1/3	2/3	0,3407(2)	0,0360(8)	1
I1	6h	0,49104(8)	2x	1/4	0,0388(4)	1
I2	12k	0,17094(6)	2x	0,41168(4)	0,0443(3)	1

Tabelle 3.12: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,0459(9)	U_{11}	0,054(1)	0	0	0,0230(4)
Cs2	0,0540(7)	U_{11}	0,0535(1)	0	0	0,0270(3)
V	0,037(1)	U_{11}	0,034(2)	0	0	0,0184(6)
I1	0,0404(5)	0,0320(6)	0,0413(6)	0	0	0,0160(3)
I2	0,0474(4)	0,0370(5)	0,0452(5)	0,0072(4)	0,0036(2)	0,0185(3)

Tabelle 3.13: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
V – I1:	2,873(3) \AA	I2 – I2:	3,947(1) \AA
V – I2:	2,692(2) \AA	I1 – I2:	3,963(1) \AA
V – V:	3,665(1) \AA	I1 – Cs1:	4,0533(6) \AA
I1 – I1:	3,834(1) \AA		
Winkel:			
I1-V-I1:	83,69(9)°		
I2-V-I2:	94,31(9)°		
I1-V-I2:	90,76(2)°		
V-I1-V:	79,2(1)°		

Tabelle 3.14: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

Um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen, wurde etwas Substanz des Regulus entnommen und von dieser ein Pulverdiffraktogramm erstellt (Abbildung 3.11). Es konnte durch Vergleich des Diffraktogramms mit einem aus Einkristalldaten errechneten theoretischem Pulverdiffraktogramm die Probe als phasenreines $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ identifiziert werden.

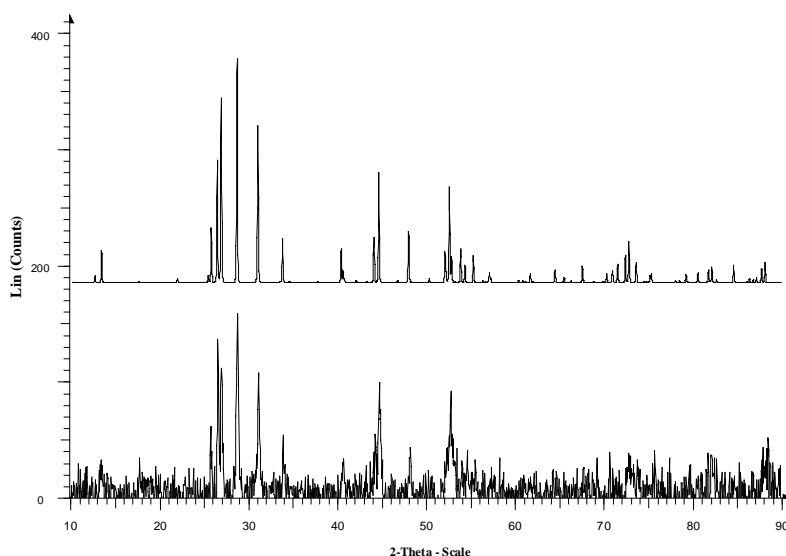


Abbildung 3.11: Gemessenes (unten) und berechnetes (oben) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

Die Abstände und Winkel der Struktur des $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ werden betrachtet, um abschätzen zu können, inwieweit das Doppeloktaeder verzerrt ist. Ein Vergleich mit einem Vanadiumiodid, in dem das Vanadium die Oxidationsstufe drei hat, ist nicht möglich, da keine Daten hierfür zur Verfügung stehen. Deshalb wird im Folgenden eine Gegenüberstellung mit der isotypen Verbindung $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ herangezogen.

Dabei wird deutlich, dass beim $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ ebenso wie bei der Titan-Verbindung der Metall-Iod(1)- gegenüber dem Metall-Iod(2)-Abstand deutlich länger ist. Außerdem sind bei beiden Verbindungen die I1-M-I1-Winkel eindeutig kleiner als die I2-M-I2-Winkel (siehe Tabelle 3.15). Beide Beobachtungen sind Indizien dafür, dass auch im $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ das Vanadium in Richtung der terminalen Iodatome verschoben ist und somit zwischen den Metallatomen abstoßende Wechselwirkungen dominieren. Die kleineren Metall-Iod-Abstände der Vanadium-Verbindung können mit Hilfe des kleineren Ionenradius nach Shannon-Prewitt^[153] des V^{3+} -Ions (0,78 Å) im Vergleich zu dem des Ti^{3+} -Ions (0,81 Å) erklärt werden.

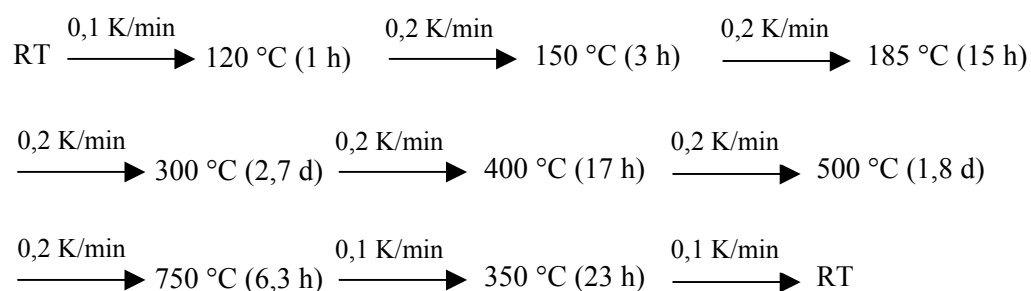
Abstände	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$	Winkel	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$
M – I1:	2,898 Å	2,873 Å	I1-M-I1:	84,8°	83,7°
M – I2:	2,733 Å	2,692 Å	I2-M-I2:	94,0°	94,3°

Tabelle 3.15: Ausgesuchte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ und $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

3.1.3.1.3 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

Darstellung

Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ wurden $0,212\text{ g}$ ($0,998\text{ mmol}$) Rubidiumiodid mit $0,035\text{ g}$ ($0,669\text{ mmol}$) Chrom und $0,254\text{ g}$ ($0,999\text{ mmol}$) Iod in einer im Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampulle zur Reaktion gebracht. Unter Verwendung des nachfolgenden Temperaturprogramms (N) konnten Einkristalle des Enneahalogenodimetallats $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ gezüchtet werden.



Strukturbestimmung

Nach der Synthese im Kammerofen befand sich in der Ampulle als Reaktionsprodukt ein schwarzer Regulus sowie schwarze Kristalle. Zur Durchführung der Röntgenstrukturanalyse wurde ein schwarzes $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ -Stäbchen aus der Probe ausgewählt und ein Datensatz von 840 unabhängigen Reflexen aufgenommen. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ konvergierte bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(\text{F}) = 0,0649$ und $wR_2(\text{I}) = 0,2190$. Das Enneahalogenodimetallat $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 7,9475(11)\text{ \AA}$ und $c = 20,161(4)\text{ \AA}$.

Der Kristall wies eine gute Qualität auf, dennoch war seine Streukraft vergleichsweise gering. Dies zeigt sich im niedrigen $I/\sigma(\text{I})$ -Verhältnis von 0,97. Das Reflex-Parameter-Verhältnis lag mit 10,7 allerdings in einem akzeptablen Bereich. Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie relevante geometrische Parameter sind den Tabellen 3.16 bis 3.19 zu entnehmen.

Rb₃Cr₂I₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Stab
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,05 x 0,05 x 0,2 cm ³
relative Molmasse:	1502,5 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,9475(11) Å c = 20,161(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	1102,81 Å ³
Röntgendichte:	4,52 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 30
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 5 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	0,97
gemessene Reflexe:	14127 (davon berücksichtigt: 13359)
unabhängige Reflexe:	840 (davon 214 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,2768 (σ = 0,1028)
Schwächungskoeffizient:	20,14 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000346
max. / min. Transmission:	0,1205; 0,0688
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,37 e ⁻ /Å ³ ; - 1,04 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,29 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0778·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0649 (214 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,2190

Tabelle 3.16: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₃Cr₂I₉

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Rb1	2b	0	0	1/4	0,070(2)	1
Rb2	4f	1/3	2/3	0,5679(4)	0,078(2)	1
Cr	4f	1/3	2/3	0,3370(4)	0,048(2)	1
I1	6h	0,4917(2)	2x	1/4	0,0570(8)	1
I2	12k	0,1710(2)	2x	0,4111(1)	0,0660(7)	1

Tabelle 3.17: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von Rb₃Cr₂I₉

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	0,058(3)	U ₁₁	0,094(6)	0	0	0,029(2)
Rb2	0,076(3)	U ₁₁	0,084(4)	0	0	0,038(1)
Cr	0,043(2)	U ₁₁	0,059(4)	0	0	0,021(1)
I1	0,056(1)	0,041(1)	0,068(2)	0	0	0,0206(7)
I2	0,071(1)	0,049(1)	0,071(1)	0,010(1)	0,0051(7)	0,0243(6)

Tabelle 3.18: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von Rb₃Cr₂I₉

Rb ₃ Cr ₂ I ₉ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – I1:	2,798(5) Å	I2 – I2:	3,870(1) Å
Cr – I2:	2,688(5) Å	I1 – I2:	3,927(1) Å
Cr – Cr:	3,508(1) Å	I1 – Rb1:	3,9754(6) Å
I1 – I1:	3,776(1) Å		
Winkel:			
I1-Cr-I1:	84,9(2)°		
I2-Cr-I2:	92,1(2)°		
I1-Cr-I2:	91,41(4)°		
Cr-I1-Cr:	77,7(2)°		

Tabelle 3.19: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb₃Cr₂I₉

Neben der röntgenographischen Untersuchung an Einkristallen zur Strukturaufklärung wurde ein Pulverdiffraktogramm zur Überprüfung der Phasenreinheit der kristallinen Probe angefertigt, welches in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Durch Vergleich mit dem aus Einkristalldaten errechneten theoretischen Pulverdiffraktogramm konnte Rb₃Cr₂I₉ als phasenreines Produkt identifiziert werden.

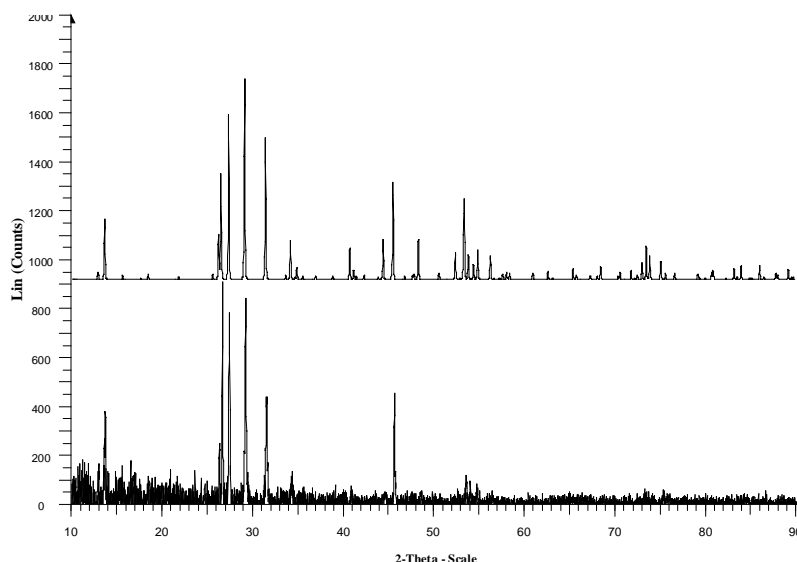


Abbildung 3.12: Gemessenes (unten) und berechnetes (oben) Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

Analog den vorherigen Betrachtungen wurden die Abstände und Winkel mit denen im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ verglichen. Dabei ergibt sich, dass auch im $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ repulsive Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen. Dieses belegen auch die Abstände und Winkel in Tabelle 3.19. Es gelten sinngemäß die gleichen Überlegungen wie für die vorher beschriebenen Enneahalogenodimetallate. Die kleineren Metall-Iod-Abstände sind wiederum mit dem kleineren Ionen Radius des Cr^{3+} -Ions (0,755 Å) im Vergleich zum Ti^{3+} -Ions (0,81 Å) zu erklären.

Abstände	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	$\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$
M – I1:	2,898 Å	2,798 Å
M – I2:	2,733 Å	2,688 Å

Winkel	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$	$\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$
I1-M-I1:	84,8°	84,9°
I2-M-I2:	94,0°	92,1°

Tabelle 3.20: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

3.1.3.2 Erstmalig anhand von Einkristallstrukturanalysen charakterisierte Enneahalogenodimetallate

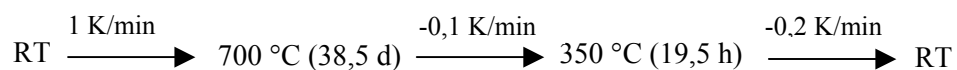
Neben der erstmaligen Synthese der drei bereits erwähnten Verbindungen gelang es, von weiteren acht Enneahalogenodimetallaten erstmals Einkristalle zu züchten. Mit dem Übergangsmetall Titan konnten $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$, $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ und $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ dargestellt werden. Außerdem wurden Einkristalle von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$, $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$, $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ und $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ erhalten. Dabei nehmen die beiden Kalium-Verbindungen des Titans insofern eine Sonderstellung ein, als dass diese in der symmetrierniedrigten Raumgruppe $P6_3/m$ kristallisieren. Dagegen liegen die anderen Verbindungen in der für den $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ üblichen Raumgruppe vor.

Bei einem Teil dieser Verbindungen wurde bedingt durch ungünstige Absorptionsverhältnisse oder einer ähnlichen Anzahl von Elektronen (Cs^+/I^- ; Rb^+/Br^- ; K^+/Cl^-) bei den röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen ein recht kleines $I/\sigma(I)$ -Verhältnis erhalten. Daraus resultierten bisweilen weniger zuverlässige Verfeinerungen.

3.1.3.2.1 $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$

Darstellung

Einkristalle der Verbindung $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ bildeten sich bei der Umsetzung von 0,211 g (2,826 mmol) Kaliumchlorid mit 0,290 g (1,877 mmol) Titantrichlorid bei einer Maximaltemperatur von 700 °C. Die Mischung wurde in einer Quarzglasampulle unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N) zur Reaktion gebracht.



Strukturbestimmung

Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus einem schwarzen, glitzernden Regulus und dunklen Kristallen. Zur Strukturbestimmung wurde ein dunkles, längliches Polyeder präpariert und röntgenographisch untersucht. Aufgrund der Gitterkonstanten wurde zunächst auf eine Isotypie mit den Enneahalogenodimetallaten der Raumgruppe $P6_3/mmc$ geschlossen, so dass eine Modellsuche und Verfeinerung in dieser Raumgruppe vorgenommen wurden. Da bei der Verfeinerung ein hoher R_1 -Wert von 0,100 und stark variierende Temperaturfaktoren resultierten, wurden die Auslöschungsbedingungen analysiert und dabei erkannt, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Vertreter der niedriger symmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ handeln muss. Die Modellsuche und Verfeinerung wurden daraufhin in dieser durchgeführt. Es ergab sich dabei, dass die höhere Symmetrie von meroedrischen Zwillingen vorgetäuscht wurden, die im Verhältnis 3:7 in der Struktur verwirklicht sind. Durch die so durchgeführte Verfeinerung konnte der R_1 -Wert auf 0,056 verbessert werden.

$K_3Ti_2Cl_9$ kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,0521(10) \text{ \AA}$ und $c = 17,491(3) \text{ \AA}$. Des Weiteren wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu überprüfen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind Tabelle 3.21 bis 3.24 zu entnehmen.

K₃Ti₂Cl₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	längliches Polyeder
Farbe des Kristalls:	dunkel
Kristallabmessungen:	ca. 0,08 x 0,08 x 0,15 cm ³
relative Molmasse:	532,2 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,0521(10) Å c = 17,491(3) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	753,33 Å ³
Röntgendichte:	2,35 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 26
Messbereich (2θ):	7 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 4 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	3,53
gemessene Reflexe:	9212 (davon berücksichtigt: 9212)
unabhängige Reflexe:	932 (davon 430 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,0893 (σ = 0,0463)
Schwächungskoeffizient:	3,44 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,012505
max. / min. Transmission:	0,6552; 0,5840
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 0,65 e ⁻ /Å ³ ; - 0,67 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,19 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.1042·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	26
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0560 (430 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1830

Tabelle 3.21: Einzelheiten der Strukturbestimmung von K₃Ti₂Cl₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
K1	2a	0	0	1/4	0,072(1)	1
K2	4f	1/3	2/3	0,5672(2)	0,0801(8)	1
Ti	4f	1/3	2/3	0,3386(1)	0,0482(5)	1
Cl1	6h	0,4662(4)	0,4792(4)	1/4	0,0542(6)	1
Cl2	12i	0,1416(4)	0,3432(3)	0,4098(1)	0,0699(6)	1

Tabelle 3.22: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0,059(1)	U_{11}	0,099(3)	0	0	0,0294(6)
K2	0,084(1)	U_{11}	0,073(2)	0	0	0,0418(6)
Ti	0,0459(6)	U_{11}	0,0528(8)	0	0	0,0229(3)
Cl1	0,056(1)	0,055(1)	0,063(1)	0	0	0,036(1)
Cl2	0,075(1)	0,059(1)	0,0699(9)	0,0177(8)	0,0112(9)	0,0286(9)

Tabelle 3.23: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$

$\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Ti – Cl1:	2,503(2) \AA	Cl2 – Cl2:	3,441(1) \AA
Ti – Cl2:	2,345(2) \AA	Cl1 – Cl2:	3,431(1) \AA
Ti – Ti:	3,099(3) \AA	Cl1 – K1:	3,334(3) \AA
Cl1 – Cl1:	3,404(1) \AA		
Winkel:			
Cl1-Ti-Cl1:	85,70(6)°		
Cl2-Ti-Cl2:	94,42(8)°		
Cl1-Ti-Cl2:	89,49(7)°		
Ti-Cl1-Ti:	76,50(9)°		

Tabelle 3.24: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$

Da im $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ der Radienunterschied relativ groß ist, macht sich die leichte Aufweitung der transständigen Halogen-Halogen-Abstände durch eine Verdrehung bemerkbar, so dass der verzerrte $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ vorliegt. Es ergibt sich eine Symmetrierniedrigung, bei der es zum Verlust einer Spiegelebene und zum Übergang von $P6_3/mmc$ nach $P6_3/m$ kommt (siehe auch Kapitel 3.1.2.1).

In der Struktur ist die Verzerrung anhand der Verdrehung der Doppeloktaedereinheit um $\delta = 5,7(1)^\circ$ zu erkennen. Der Winkel wurde mit Hilfe des Programms Diamond ermittelt,

indem das Dreieck betrachtet wurde, das von zwei brückenständigen Chloratomen mit einem auf gleicher Höhe liegendem Kaliumatom (K1) aufspannt wird. Nun wurde die Winkelabweichung zu einem gleichschenkligen Dreieck, so wie es in der höher symmetrischen Raumgruppe vorliegt, ermittelt. In Abbildung 3.13 ist das verwendete Dreieck dargestellt.

Zur Rechnung verwendete Formel:

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} - \delta_1 = \delta_2 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$$

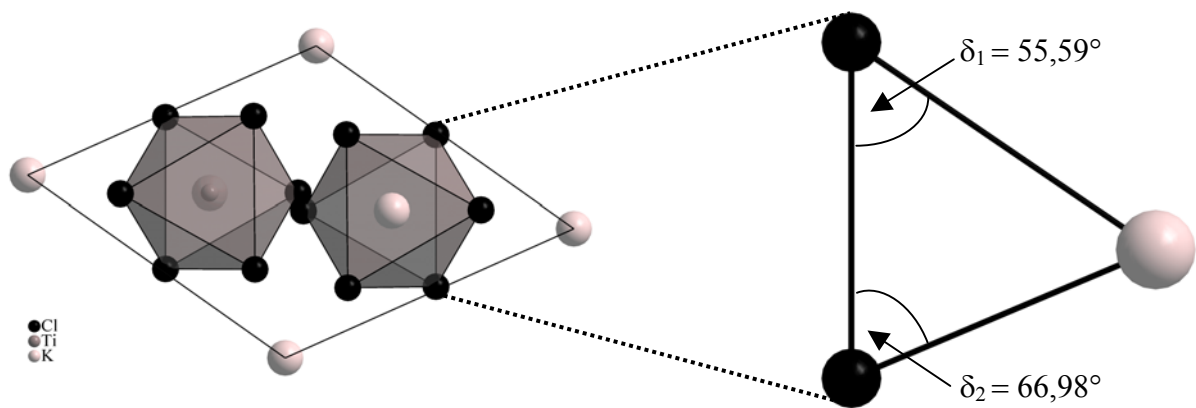
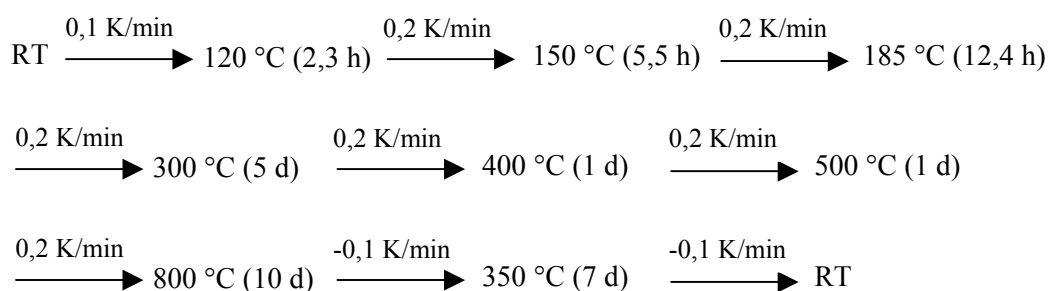


Abbildung 3.13: Darstellung zur Berechnung der Verdrehung des Doppeloktaeders im $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$

3.1.3.2.2 $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$

Darstellung

Einkristalle von $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ bildeten sich bei der Festkörperreaktion von 0,191 g (1,607 mmol) Kaliumbromid mit 0,296 g (0,806 mmol) Titan-tetrabromid und 0,013 g (0,280 mmol) Titan in einer Quarzglasampulle. Die maximale Reaktionstemperatur betrug 800 °C und es wurde folgendes Temperaturprogramm (N) verwendet.



Strukturbestimmung

Die Probe bestand nach der Umsetzung im Kammerofen aus einem dunkelgrauen Regulus und dunklen Kristallen. Von diesen wurde ein dunkles Polyeder für die Aufnahme eines röntgenographischen Datensatzes ausgewählt. Es wurde eine Verfeinerung in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ durchgeführt. Dabei ergab sich zum einen ein recht hoher R_1 -Wert von 0,238 und zum anderen sehr hohe und stark variierende Temperaturfaktoren. In Anlehnung an die Ergebnisse bei $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ wurden die Auslöschungsbedingungen analysiert und auf eine Verbindung der niedriger symmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ geschlossen. Bei der Verfeinerung wurde zusätzlich das Vorliegen von meroedrischen Zwillingen im Verhältnis 1:1 berücksichtigt. Dadurch konnte der R_1 -Wert auf 0,119 verbessert werden.

$\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,4066(11) \text{ \AA}$ und $c = 18,330(4) \text{ \AA}$. Um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen, wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände können aus den Tabellen 3.25 bis 3.28 entnommen werden.

K₃Ti₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls:	dunkel
Kristallabmessungen:	ca. 0,05 x 0,05 x 0,05 cm ³
relative Molmasse:	932,3 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,4066(11) Å c = 18,330(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	870,81 Å ³
Röntgendichte:	3,56 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Messbereich (2θ):	4 - 53°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 10 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	5,54
gemessene Reflexe:	6215 (davon berücksichtigt: 6192)
unabhängige Reflexe:	613 (davon 410 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,2081(σ = 0,0697)
Schwächungskoeffizient:	22,25 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,001437
max. / min. Transmission:	0,0857; 0,0456
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 3,04 e ⁻ /Å ³ ; - 1,59 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,33 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.1000·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	25
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,1192 (410 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,2943

Tabelle 3.25: Einzelheiten der Strukturbestimmung von K₃Ti₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
K1	2a	0	0	1/4	0,134(8)	1
K2	4f	1/3	2/3	0,5659(8)	0,110(4)	1
Ti	4f	1/3	2/3	0,3395(4)	0,070(2)	1
Br1	6h	0,4577(6)	0,4692(6)	0,25	0,078(1)	1
Br2	12i	0,1313(6)	0,3407(6)	0,4109(2)	0,104(1)	1

Tabelle 3.26: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von K₃Ti₂Br₉

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K1	0,11(1)	U ₁₁	0,19(3)	0	0	0,053(5)
K2	0,092(5)	U ₁₁	0,15(1)	0	0	0,046(2)
Ti	0,065(3)	U ₁₁	0,081(5)	0	0	0,032(1)
Br1	0,072(2)	0,067(2)	0,111(3)	0	0	0,046(2)
Br2	0,105(3)	0,085(2)	0,112(2)	0,022(2)	0,016(2)	0,042(2)

Tabelle 3.27: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von K₃Ti₂Br₉

K ₃ Ti ₂ Br ₉ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Ti – Br1:	2,651(5) Å	Br2 – Br2:	3,656(1) Å
Ti – Br2:	2,484(5) Å	Br1 – Br2:	3,626(1) Å
Ti – Ti:	3,282(8) Å	Br1 – K1:	3,433(4) Å
Br1 – Br1:	3,606(1) Å		
Winkel:			
Br1-Ti-Br1:	85,7(2)°		
Br2-Ti-Br2:	94,8(2)°		
Br1-Ti-Br2:	89,3(1)°		
Ti-Br1-Ti:	76,5(3)°		

Tabelle 3.28: Ausgewählte Abstände und Winkel im K₃Ti₂Br₉

K₃Ti₂Br₉ liegt in der verzerrten Variante der Cs₃Cr₂Cl₉-Struktur vor. Der Symmetrieabbau erfolgt in diesem Fall durch eine Verdrehung der Doppeloktaedereinheit um einen Winkel von $\delta = 7,6(1)^\circ$. δ kann wie in Kapitel 3.1.3.2.1 beschrieben ermittelt werden. Für die Rechnung verwendete Werte können aus Tabelle 3.29 entnommen werden. Außerdem sind zum Vergleich die Werte der entsprechenden Molybdänverbindung aufgeführt.

Verbindung	Winkel δ_1	Winkel δ_2	Winkel δ
$K_3Ti_2Cl_9$	$55,6^\circ$	$67,0^\circ$	$5,7^\circ$
$K_3Ti_2Br_9$	$53,6^\circ$	$68,7^\circ$	$7,6^\circ$
$K_3Mo_2Cl_9$ ^[9]	$49,8^\circ$	$67,6^\circ$	$8,9^\circ$
$K_3Mo_2Br_9$ ^[9]	$49,7^\circ$	$67,8^\circ$	$9,1^\circ$
$K_3Ru_2Br_9$ ^[11]	$56,0^\circ$	$64,0^\circ$	$4,0^\circ$

Tabelle 3.29: Verdrehung der Doppeloktaeder im $K_3Ti_2Cl_9$ und $K_3Ti_2Br_9$ im Vergleich zu $K_3Mo_2Cl_9$, $K_3Mo_2Br_9$ und $K_3Ru_2Cl_9$

Betrachtet man das Ausmaß der Verzerrung der beiden Verbindungen, ist zu erkennen, dass die Doppeloktaeder beim $K_3Ti_2Br_9$ um fast zwei Grad stärker verdreht sind als beim $K_3Ti_2Cl_9$. Dadurch ergeben sich im $K_3Ti_2Cl_9$ die Kalium-Chlor-Abstände von 3,344 und 3,731 Å sowie im $K_3Ti_2Br_9$ die Kalium-Brom-Abstände von 3,433 und 3,975 Å. Auch daran ist die stärkere Verzerrung der Brom-Verbindung deutlich zu erkennen. Dies ist plausibel, da im $K_3Ti_2Br_9$ die Radiendifferenz der Packungsteilchen im Vergleich zum $K_3Ti_2Cl_9$ deutlich zunimmt, und somit die Packung stärker verzerrt wird.

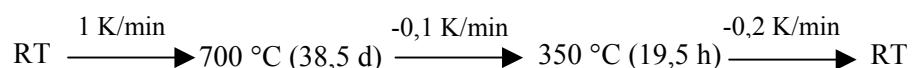
Zwischen den entsprechenden Molybdänverbindungen $K_3Mo_2Cl_9$ und $K_3Mo_2Br_9$, in denen bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, beträgt der Unterschied der Verdrehung lediglich $0,2^\circ$. Allerdings ist der Absolutwert mit etwa 9° hier deutlich größer als bei den Titanverbindungen.

Bei den Enneahalogenodimetallaten des Rutheniums, bei denen ebenfalls bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, kristallisiert $K_3Ru_2Cl_9$ in der höher symmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$, während die Brom-Verbindung in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit einer Verdrehung der Doppeloktaeder-Einheiten von ca. 4° vorliegt.

3.1.3.2.3 $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$

Darstellung

Die Umsetzung von 0,232 g (1,402 mmol) Rubidiumbromid mit 0,257 g (0,700 mmol) Titan-tetrabromid und 0,012 g (0,246 mmol) Titan bei einer Maximaltemperatur von 700 °C führte zur Bildung von Einkristallen der Verbindung $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Es wurde das nachstehende Temperaturprogramm (N) verwendet.



Strukturbestimmung

Aus der Probe wurde ein Bruchstück eines schwarzen hexagonalen Plättchens präpariert und die Intensitäten von 704 unabhängigen Reflexen ermittelt. $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 7,4971(11) \text{ \AA}$ und $c = 18,668(4) \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Zur Überprüfung der Phasenreinheit der Probe wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.30 bis 3.33 entnommen werden.

Rb₃Ti₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Bruchstück eines hexagonalen Prismas
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,3 x 0,2 x 0,2 cm ³
relative Molmasse:	1071,4 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,4971(11) Å c = 18,668(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	908,71 Å ³
Röntgendichte:	3,92 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -28 ≤ l ≤ 28
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 4 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	4,58
gemessene Reflexe:	11544 (davon berücksichtigt: 10873)
unabhängige Reflexe:	704 (davon 376 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch, Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1633 (σ = 0,0636)
Schwächungskoeffizient:	28,62 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000460
max. / min. Transmission:	0,0905; 0,0247
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,01 e ⁻ /Å ³ ; - 0,72 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,23 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0547·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0858 (376 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1859

Tabelle 3.30: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₃Ti₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Rb1	2b	0	0	1/4	0,0538(9)	1
Rb2	4f	1/3	2/3	0,5713(2)	0,0604(7)	1
Ti	4f	1/3	2/3	0,3398(2)	0,0360(9)	1
Br1	6h	0,4939(2)	2x	0,25	0,0404(5)	1
Br2	12k	0,1699(1)	2x	0,41100(6)	0,0499(5)	1

Tabelle 3.31: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von Rb₃Ti₂Br₉

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	0,048(1)	U ₁₁	0,065(2)	0	0	0,0240(7)
Rb2	0,061(1)	U ₁₁	0,059(1)	0	0	0,0307(5)
Ti	0,034(1)	U ₁₁	0,041(2)	0	0	0,0168(6)
Br1	0,0437(8)	0,0301(9)	0,0431(8)	0	0	0,0151(5)
Br2	0,0545(7)	0,0397(8)	0,0506(7)	0,0100(7)	0,0050(3)	0,0198(4)

Tabelle 3.32: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von Rb₃Ti₂Br₉

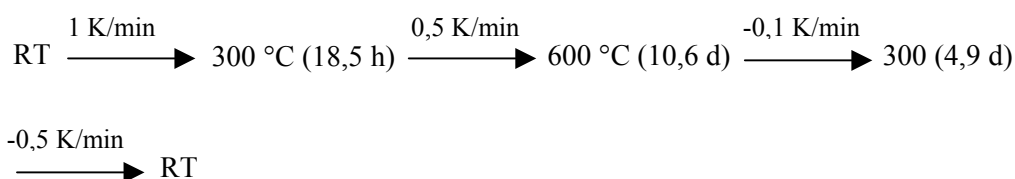
Rb ₃ Ti ₂ Br ₉ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Ti – Br1:	2,676(3) Å	Br2 – Br2:	3,675(1) Å
Ti – Br2:	2,503(2) Å	Br1 – Br2:	3,669(1) Å
Ti – Ti:	3,354(1) Å	Br1 – Rb1:	3,7494(6) Å
Br1 – Br1:	3,612(1) Å		
Winkel:			
Br1-Ti-Br1:	84,89(9)°		
Br2-Ti-Br2:	94,45(9)°		
Br1-Ti-Br2:	90,13(3)°		
Ti-Br1-Ti:	77,6(1)°		

Tabelle 3.33: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb₃Ti₂Br₉

3.1.3.2.4 Cs₃Ti₂Br₉

Darstellung

Bei der Umsetzung von 0,263 g (1,236 mmol) Cäsiumbromid mit 0,010 g (0,207 mmol) Titan und 0,227 g (0,617 mmol) Titantetrabromid bei einer Maximaltemperatur von 600 °C entstanden Einkristalle der Verbindung Cs₃Ti₂Br₉. Die Reaktionsmischung wurde in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (C*) umgesetzt.



*C: Kammerofen der Firma Carbolite

Strukturbestimmung

Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein schwarzes, hexagonales Plättchen ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Cs₃Ti₂Br₉ kristallisiert in der Raumgruppe *P*6₃/*mmc* mit den Gitterkonstanten *a* = 7,5196(11) Å und *c* = 18,724(4) Å. Um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen, wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.34 bis 3.37 entnommen werden.

Cs₃Ti₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	hexagonales Prisma
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: ca. 0,1 cm; Dicke: ca. 0,04 cm
relative Molmasse:	1213,72 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,6563(11) Å c = 18,958(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	962,39 Å ³
Röntgendichte:	4,19 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (P4); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -28 ≤ l ≤ 28
Messbereich (2θ):	5 - 65°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	Ω; 2θ
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	7,55
gemessene Reflexe:	10920 (davon berücksichtigt: 10920)
unabhängige Reflexe:	722 (davon 449 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	empirisch; ψ-Scan
Interner Standard:	0,1103 (σ = 0,0350)
Schwächungskoeffizient:	25,08
Extinktionskoeffizient:	0,000233
max. / min. Transmission:	0,502; 0,240
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 0,84 e ⁻ /Å ³ ; - 0,76 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,15 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0547·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0297 (449 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,0701

Tabelle 3.34Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃Ti₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,0386(3)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,57645(4)	0,0423(2)	1
Ti	4f	1/3	2/3	0,34057(8)	0,0289(4)	1
Br1	6h	0,49027(6)	2x	1/4	0,0321(2)	1
Br2	12k	0,17226(5)	2x	0,41029(3)	0,0375(2)	1

Tabelle 3.35: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,0360(4)	U_{11}	0,0438(5)	0	0	0,0180(2)
Cs2	0,0425(3)	U_{11}	0,0418(4)	0	0	0,0212(2)
Ti	0,0283(5)	U_{11}	0,0302(8)	0	0	0,0142(3)
Br1	0,0346(3)	0,0280(4)	0,0317(4)	0	0	0,0140(2)
Br2	0,0401(3)	0,0317(3)	0,0378(3)	0,0066(2)	0,0033(1)	0,0158(2)

Tabelle 3.36: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$

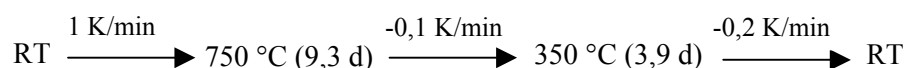
$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Ti – Br1:	2,698(1) \AA	Br2 – Br2:	3,700(1) \AA
Ti – Br2:	2,512(1) \AA	Br1 – Br2:	3,699(1) \AA
Ti – Ti:	3,434(1) \AA	Br1 – Cs1:	3,8303(5) \AA
Br1 – Br1:	3,605(1) \AA		
Winkel:			
Br1-Ti-Br1:	83,83(4)°		
Br2-Ti-Br2:	94,85(4)°		
Br1-Ti-Br2:	90,40(2)°		
Ti-Br1-Ti:	79,04(6)°		

Tabelle 3.37: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$

3.1.3.2.5 Cs₃V₂Br₉

Darstellung

Es wurden Einkristalle der Verbindung Cs₃V₂Br₉ durch Umsetzung einer Reaktionsmischung aus 0,262 g (1,229 mmol) Cäsiumbromid und 0,239 g (0,821 mmol) Vanadiumtribromid bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 750 °C erhalten. Das folgende Temperaturprogramm (N) wurde verwendet.



Strukturbestimmung

Aus dem Reaktionsprodukt wurde ein grünlich-transparentes Polyeder zur röntgenographischen Strukturbestimmung präpariert und die Reflexintensitäten ermittelt. Cs₃V₂Br₉ kristallisiert in der Raumgruppe *P*6₃/*mmc* mit den Gitterkonstanten *a* = 7,5469(11) Å und *c* = 18,830(4) Å. Zur Überprüfung der Phasenreinheit der Probe wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind den Tabellen 3.38 bis 3.41 zu entnehmen.

Cs₃V₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Polyeder
Farbe des Kristalls:	grünlich-transparent
Kristallabmessungen:	ca. 0,25 x 0,2 x 0,2 cm ³
relative Molmasse:	1219,8 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,5469(11) Å c = 18,830(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	928,79 Å ³
Röntgendichte:	4,36 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 28
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 6 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	4,65
gemessene Reflexe:	10400 (davon berücksichtigt: 9838)
unabhängige Reflexe:	712 (davon 370 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1600 (σ = 0,0523)
Schwächungskoeffizient:	26,13 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,001248
max. / min. Transmission:	0,1355; 0,0505
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,24 e ⁻ /Å ³ ; - 1,08 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,26 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0766·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0488 (370 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1568

Tabelle 3.38: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃V₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,0460(5)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,57774(8)	0,0492(5)	1
V	4f	1/3	2/3	0,3418(2)	0,0390(8)	1
Br1	6h	0,4875(1)	2x	1/4	0,0392(4)	1
Br2	12k	0,1738(1)	2x	0,41048(6)	0,0457(4)	1

Tabelle 3.39: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,0407(7)	U_{11}	0,057(1)	0	0	0,0204(3)
Cs2	0,0468(6)	U_{11}	0,0540(8)	0	0	0,0234(3)
V	0,038(1)	U_{11}	0,040(2)	0	0	0,0190(6)
Br1	0,0382(7)	0,0325(8)	0,0449(8)	0	0	0,0162(4)
Br2	0,0457(6)	0,0393(7)	0,0501(7)	0,0055(5)	0,0027(3)	0,0197(3)

Tabelle 3.40: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$

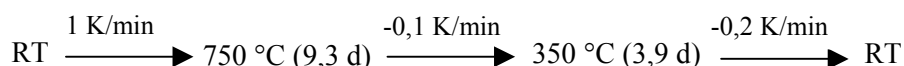
$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
V – Br1:	2,655(3) \AA	Br2 – Br2:	3,613(1) \AA
V – Br2:	2,454(2) \AA	Br1 – Br2:	3,652(1) \AA
V – V:	3,457(1) \AA	Br1 – Cs1:	3,7770(6) \AA
Br1 – Br1:	3,491(1) \AA		
Winkel:			
Br1-V-Br1:	82,20(9)°		
Br2-V-Br2:	94,79(9)°		
Br1-V-Br2:	91,18(3)°		
V-Br1-V:	81,2(1)°		

Tabelle 3.41: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Br}_9$

3.1.3.2.6 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

Darstellung

Bei der Reaktion von 0,267 g (2,207 mmol) Rubidiumchlorid und 0,233 g (1,474 mmol) Chromtrichlorid konnten Einkristalle der Verbindung $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ bei der maximalen Reaktionstemperatur von 750 °C gezüchtet werden. Die Umsetzung erfolgte im Ofen der Firma Nabertherm entsprechend dem nachstehenden Temperaturprogramm.



Strukturbestimmung

Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein Bruchstück eines rötlich-transparenten hexagonalen Plättchens präpariert und die Intensitäten von 577 Reflexen ermittelt. $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 6,9876(10) \text{ Å}$ und $c = 17,633(4) \text{ Å}$ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Des Weiteren wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu überprüfen. Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können den Tabellen 3.42 bis 3.45 entnommen werden.

Rb₃Cr₂Cl₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Bruchstück eines Plättchens
Farbe des Kristalls:	rötlich-transparent
Kristallabmessungen:	ca. 0,1 x 0,2 x 0,02 cm ³
relative Molmasse:	679,5 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 6,9876(10) Å c = 17,633(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	745,61 Å ³
Röntgendichte:	3,03 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-9 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -26 ≤ l ≤ 26
Messbereich (2θ):	7 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 2 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	4,68
gemessene Reflexe:	9519 (davon berücksichtigt: 8898)
unabhängige Reflexe:	577 (davon 364 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1356 (σ = 0,0441)
Schwächungskoeffizient:	12,76 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000772
max. / min. Transmission:	0,2486; 0,1476
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 0,95 e ⁻ /Å ³ ; - 0,68 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,17 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0769·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0487 (364 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1350

Tabelle 3.42: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₃Cr₂Cl₉

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Rb1	2b	0	0	1/4	0,0423(4)	1
Rb2	4f	1/3	2/3	0,57179(9)	0,0469(4)	1
Cr	4f	1/3	2/3	0,33921(10)	0,0323(4)	1
Cl1	6h	0,4867(2)	2x	1/4	0,0362(5)	1
Cl2	12k	0,1751(1)	2x	0,4086(1)	0,0413(4)	1

Tabelle 3.43: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von Rb₃Cr₂Cl₉

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	0,0378(5)	U ₁₁	0,051(1)	0	0	0,0189(3)
Rb2	0,0463(5)	U ₁₁	0,0482(7)	0	0	0,0231(2)
Cr	0,0315(6)	U ₁₁	0,0339(9)	0	0	0,0157(3)
Cl1	0,0364(8)	0,031(1)	0,039(1)	0	0	0,0154(5)
Cl2	0,0442(7)	0,0349(8)	0,0418(8)	0,0060(7)	0,0030(3)	0,0174(4)

Tabelle 3.44: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von Rb₃Cr₂Cl₉

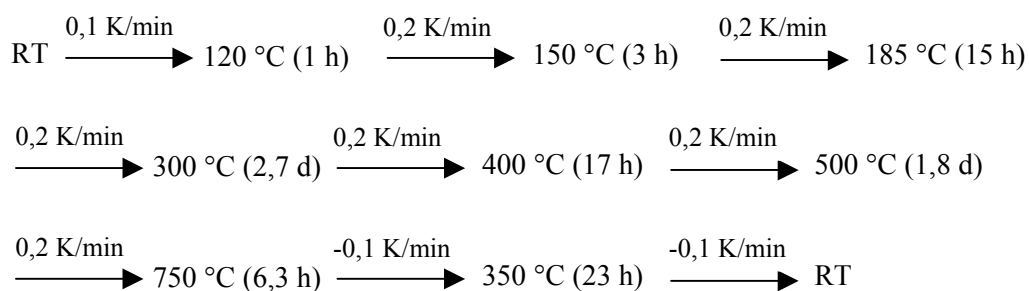
Rb ₃ Cr ₂ Cl ₉ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – Cl1:	2,433(2) Å	Cl2 – Cl2:	3,316(1) Å
Cr – Cl2:	2,272(2) Å	Cl1 – Cl2:	3,374(1) Å
Cr – Cr:	3,146(1) Å	Cl1 – Rb1:	3,4975(5) Å
Cl1 – Cl1:	3,216(1) Å		
Winkel:			
Cl1–Cr–Cl1:	82,72(7)°		
Cl2–Cr–Cl2:	93,71(8)°		
Cl1–Cr–Cl2:	91,54(4)°		
Cr–Cl1–Cr:	80,54(9)°		

Tabelle 3.45: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb₃Cr₂Cl₉

3.1.3.2.7 $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

Darstellung

Bei der festkörperchemischen Umsetzung von 0,230 g (1,391 mmol) Rubidiumbromid, 0,048 g (0,925 mmol) Chrom und 0,250 g bzw. 0,080 ml (1,564 mmol) Brom bildeten sich Einkristalle des Enneahalogenodimetallats $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$. Die Reaktion erfolgte bei einer Maximaltemperatur von 750 °C unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N).



Strukturbestimmung

Aus der Probe wurde nach der Umsetzung eine dunkelgrüne, leicht transparente Nadel ausgewählt und röntgenographisch untersucht. $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,3531(10) \text{ Å}$ und $c = 18,599(4) \text{ Å}$. Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können den Tabellen 3.46 bis 3.49 entnommen werden.

Rb₃Cr₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Nadel
Farbe des Kristalls:	dunkelgrün (leicht transparent)
Kristallabmessungen:	ca. 0,3 x 0,05 x 0,05 cm ³
relative Molmasse:	1079,6 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,3531(10) Å c = 18,599(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	870,90 Å ³
Röntgendichte:	4,12 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-10 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 9, -28 ≤ l ≤ 28
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 2 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	2,43
gemessene Reflexe:	10607 (davon berücksichtigt: 10568)
unabhängige Reflexe:	675 (davon 299 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1644 (σ = 0,0686)
Schwächungskoeffizient:	30,19 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,011477
max. / min. Transmission:	0,0804; 0,0228
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 0,93 e ⁻ /Å ³ ; - 0,73 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,23 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0717·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0520 (299 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1478

Tabelle 3.46: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₃Cr₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Rb1	2b	0	0	1/4	0,0581(8)	1
Rb2	4f	1/3	2/3	0,5704(1)	0,0632(7)	1
Cr	4f	1/3	2/3	0,3389(1)	0,0417(7)	1
Br1	6h	0,4897(2)	2x	1/4	0,0468(5)	1
Br2	12k	0,1727(1)	2x	0,41008(6)	0,0535(4)	1

Tabelle 3.47: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0,055(1)	U_{11}	0,063(2)	0	0	0,0278(7)
Rb2	0,063(1)	U_{11}	0,063(1)	0	0	0,0317(5)
Cr	0,041(1)	U_{11}	0,042(1)	0	0	0,0207(5)
Br1	0,0497(8)	0,0383(9)	0,0485(8)	0	0	0,0191(5)
Br2	0,0574(6)	0,0469(8)	0,0527(6)	0,0085(6)	0,0042(3)	0,0235(4)

Tabelle 3.48: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

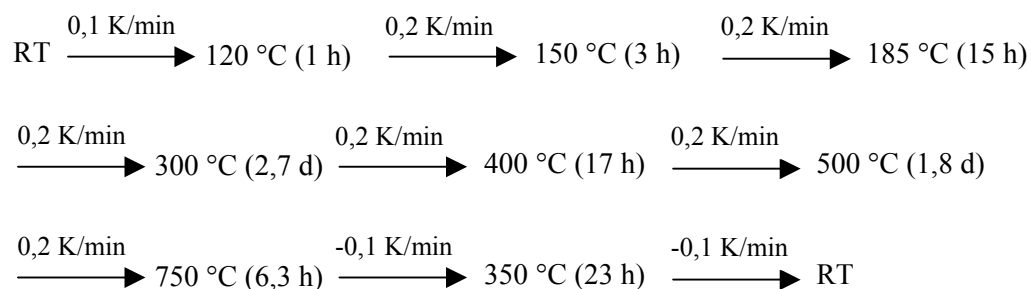
$\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – Br1:	2,589(2) \AA	Br2 – Br2:	3,543(1) \AA
Cr – Br2:	2,437(2) \AA	Br1 – Br2:	3,597(1) \AA
Cr – Cr:	3,308(1) \AA	Br1 – Rb1:	3,6789(5) \AA
Br1 – Br1:	3,449(1) \AA		
Winkel:			
Br1-Cr-Br1:	83,55(8)°		
Br2-Cr-Br2:	93,29(8)°		
Br1-Cr-Br2:	91,38(3)°		
Cr-Br1-Cr:	79,42(10)°		

Tabelle 3.49: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

3.1.3.2.8 Cs₃Cr₂I₉

Darstellung

Bei der Reaktion von 0,237 g (0,914 mmol) Cäsiumiodid mit 0,032 g (0,612 mmol) Chrom und 0,232 g (0,912 mmol) Iod entstanden bei einer Maximaltemperatur von 750 °C Einkristalle der Verbindung Cs₃Cr₂I₉. Folgendes Temperaturprogramm (N) wurde verwendet.



Strukturbestimmung

Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein schwarzes Polyeder ausgewählt und die Intensitäten von 840 Reflexen ermittelt. Cs₃Cr₂I₉ kristallisiert in der Raumgruppe *P*6₃/*mmc* mit den Gitterkonstanten $a = 8,0413(11) \text{ \AA}$ und $c = 20,201(4) \text{ \AA}$. Um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen, wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können den Tabellen 3.50 bis 3.53 entnommen werden.

Cs₃Cr₂I₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Polyeder
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,15 x 0,15 x 0,1 cm ³
relative Molmasse:	1644,8 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 8,0413(11) Å c = 20,201(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	1131,23 Å ³
Röntgendichte:	4,83 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 30
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 2 min bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	5,78
gemessene Reflexe:	13071 (davon berücksichtigt: 12956)
unabhängige Reflexe:	854 (davon 507 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,2107(σ = 0,0766)
Schwächungskoeffizient:	17,98 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000334
max. / min. Transmission:	0,1547; 0,0748
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,40 e ⁻ /Å ³ ; - 1,65 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,39 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0284·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0997 (507 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1233

Tabelle 3.50: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃Cr₂I₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,0404(5)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,57411(9)	0,0456(4)	1
Cr	4f	1/3	2/3	0,3380(2)	0,0259(7)	1
I1	6h	0,48990(9)	2x	1/4	0,0319(3)	1
I2	12k	0,17265(6)	2x	0,41085(4)	0,0367(3)	1

Tabelle 3.51: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,0371(8)	U_{11}	0,047(1)	0	0	0,0185(4)
Cs2	0,0442(6)	U_{11}	0,0484(9)	0	0	0,0221(3)
Cr	0,0254(9)	U_{11}	0,027(2)	0	0	0,0127(5)
I1	0,0332(5)	0,0261(6)	0,0339(6)	0	0	0,0130(3)
I2	0,0397(4)	0,0307(5)	0,0368(5)	0,0064(4)	0,0032(2)	0,0153(3)

Tabelle 3.52: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – I1:	2,814(2) \AA	I2 – I2:	3,876(1) \AA
Cr – I2:	2,678(2) \AA	I1 – I2:	3,930(1) \AA
Cr – Cr:	3,557(1) \AA	I1 – Cs1:	4,0231(6) \AA
I1 – I1:	3,777(1) \AA		
Winkel:			
I1-Cr-I1:	84,31(8)°		
I2-Cr-I2:	92,72(8)°		
I1-Cr-I2:	91,34(2)°		
Cr-I1-Cr:	78,4(1)°		

Tabelle 3.53: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$

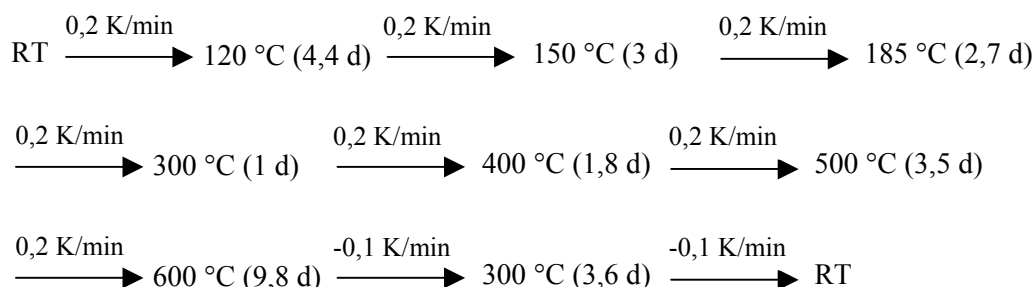
3.1.3.3 Weitere Enneahalogenodimetallate

Neben den bereits erwähnten Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit drei weitere Enneahalogenodimetallate in einkristalliner Form dargestellt, die bereits anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht worden waren. Diese kristallisieren, wie die meisten anderen Vertreter dieser Verbindungsklasse, die Übergangsmetalle enthalten, in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Für die Verbindungen $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$ und $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ konnten, verglichen mit der Literatur, zuverlässigere Strukturverfeinerungen durchgeführt werden.

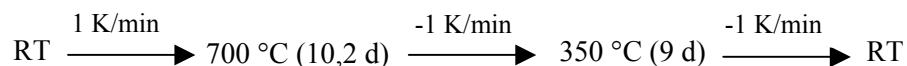
3.1.3.3.1 $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$

Darstellung und ausgewählte Kristalldaten

$\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$ konnte durch Umsetzung von 0,142 g (0,856 mmol) Rubidiumbromid mit 0,163 g (0,559 mmol) Vanadiumtribromid dargestellt werden. Dazu wurden die Edukte in einer evakuierten Quarzglasampulle unter Verwendung des nachfolgenden Temperaturprogramms (N; $T_{\text{max}} = 600\text{ °C}$) umgesetzt.



Nach der Entnahme der Quarzampulle aus dem Kammerofen waren keine Kristalle zu erkennen, weshalb der Ansatz in einem Röhrenofen mit Temperaturgradienten getempert wurde, um Einkristalle zu erhalten. Dabei befand sich das eine Ende der Ampulle bei 450 °C , während die Temperatur am anderen Ende 650 °C betrug.



Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein gelblich-transparentes Polyeder präpariert und mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers röntgenographisch untersucht. Bei der Verbindung $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$ gelang es dabei, einen Datensatz eines Kristalls mit recht guter Qualität aufzunehmen, so dass zuverlässige Strukturdaten erhalten wurden. Dies zeigt sich unter anderem im guten $I/\sigma(I)$ -Verhältnis mit fast 12 und einem Zuverlässigkeitswert von $R_1(F)$ von unter 0,1 (Literatur: 0,1081)^[11]. Des Weiteren konnte das Reflex-Parameter-Verhältnis von 10,4 auf 16,6 ($I > 2\sigma(I)$) verbessert werden. $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Br}_9$ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 7,3974(10) \text{ \AA}$ und $c = 18,609(4) \text{ \AA}$. Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.54 bis 3.57 entnommen werden.

Rb₃V₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Polyeder
Farbe des Kristalls:	gelblich-transparent
Kristallabmessungen:	ca. 0,25 x 0,25 x 0,25 cm ³
relative Molmasse:	1077,48 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,3974(10) Å c = 18,609(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	881,87 Å ³
Röntgendichte:	4,06 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (P4); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-1 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 1, -26 ≤ l ≤ 1
Messbereich (2θ):	7 - 60°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	Ω / 2θ
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	11,98
gemessene Reflexe:	2468 (davon berücksichtigt: 2324)
unabhängige Reflexe:	543 (davon 331 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	empirisch; ψ-Scan
Interner Standard:	0,2170(σ = 0,1193)
Schwächungskoeffizient:	29,64
Extinktionskoeffizient:	0,003967
max. / min. Transmission:	0,495; 0,080
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 4,53 e ⁻ /Å ³ ; - 2,41 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,71 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.1000·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0996 (331 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,2815

Tabelle 3.54: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₃V₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Rb1	2b	0	0	1/4	0,037(1)	1
Rb2	4f	1/3	2/3	0,5731(2)	0,045(1)	1
V	4f	1/3	2/3	0,3413(2)	0,024(1)	1
Br1	6h	0,4912(2)	2x	1/4	0,0255(8)	1
Br2	12k	0,1711(1)	2x	0,41153(8)	0,0337(7)	1

Tabelle 3.55: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von Rb₃V₂Br₉

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	0,029(2)	U ₁₁	0,052(2)	0	0	0,0145(8)
Rb2	0,042(1)	U ₁₁	0,050(2)	0	0	0,0211(7)
V	0,020(2)	U ₁₁	0,030(2)	0	0	0,0102(8)
Br1	0,024(1)	0,014(1)	0,035(1)	0	0	0,0068(6)
Br2	0,035(1)	0,024(1)	0,039(1)	0,0075(8)	0,0038(4)	0,0119(5)

Tabelle 3.56: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von Rb₃V₂Br₉

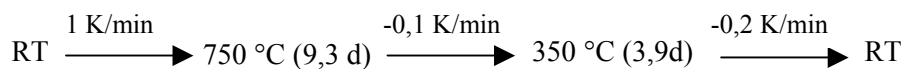
Rb ₃ V ₂ Br ₉ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
V – Br1:	2,640(3) Å	Br2 – Br2:	3,600(1) Å
V – Br2:	2,455(3) Å	Br1 – Br2:	3,639(1) Å
V – V:	3,396(1) Å	Br1 – Rb1:	3,7004(5) Å
Br1 – Br1:	3,502(1) Å		
Winkel:			
Br1-V-Br1:	83,1(1)°		
Br2-V-Br2:	94,3(1)°		
Br1-V-Br2:	91,06(4)°		
V-Br1-V:	80,0(2)°		

Tabelle 3.57: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb₃V₂Br₉

3.1.3.3.2 Cs₃Cr₂Cl₉

Darstellung und ausgewählte Kristalldaten

Bei der Umsetzung von 0,307 g (1,823 mmol) Cäsiumchlorid mit 0,193 g (1,217 mmol) Chromtrichlorid bei einer Maximaltemperatur von 750 °C entstanden Einkristalle der Verbindung Cs₃Cr₂Cl₉. Nachfolgendes Temperaturprogramm (N) wurde verwendet.



Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein dunkles, hexagonales Plättchen ausgewählt und eine Messung der Reflexintensitäten durchgeführt. Cs₃Cr₂Cl₉ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 7,2275(10) \text{ Å}$ und $c = 17,935(4) \text{ Å}$. Des Weiteren wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu überprüfen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.58 bis 3.61 entnommen werden.

Cs₃Cr₂Cl₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	hexagonales Plättchen
Farbe des Kristalls:	dunkel
Kristallabmessungen:	Kantenlänge: ca. 0,1 cm; Dicke: ca. 0,03 cm
relative Molmasse:	821,78 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,2275(10) Å c = 17,935(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	811,33 Å ³
Röntgendichte:	3,36 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 27
Messbereich (2θ):	6 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 2 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	1,11
gemessene Reflexe:	3346 (davon berücksichtigt: 3134)
unabhängige Reflexe:	626 (davon 156 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,2748(σ = 0,2210)
Schwächungskoeffizient:	9,42 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,002586
max. / min. Transmission:	0,487; 0,354
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,38 e ⁻ /Å ³ ; - 1,35 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,28 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0613·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0584 (156 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1830

Tabelle 3.58: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃Cr₂Cl₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	0,25	0,048(1)	1
Cs2	4f	0,33333	0,66667	0,5767(2)	0,0509(9)	1
Cr	4f	0,33333	0,66667	0,3383(3)	0,040(1)	1
Cl1	6h	0,4827(7)	2x	0,25	0,043(2)	1
Cl2	12k	0,1793(5)	2x	0,4072(3)	0,047(1)	1

Tabelle 3.59: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,045(1)	U_{11}	0,053(2)	0	0	0,0226(7)
Cs2	0,052(1)	U_{11}	0,049(2)	0	0	0,0259(6)
Cr	0,040(2)	U_{11}	0,040(3)	0	0	0,020(1)
Cl1	0,043(3)	0,041(5)	0,046(4)	0	0	0,020(2)
Cl2	0,050(2)	0,039(3)	0,048(3)	0,007(3)	0,003(1)	0,020(2)

Tabelle 3.60: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

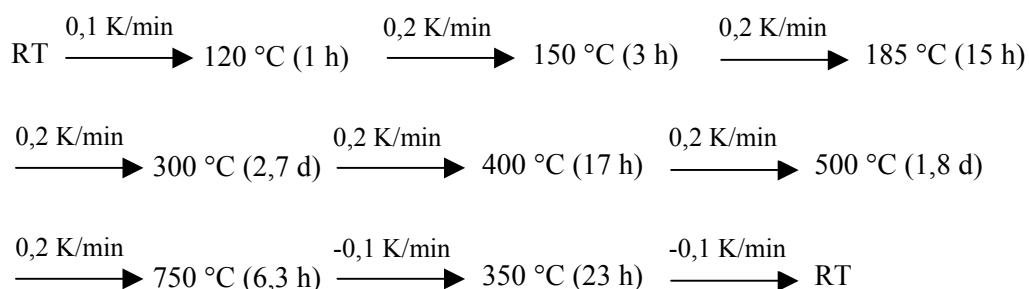
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – Cl1:	2,450(8) \AA	Cl2 – Cl2:	3,340(1) \AA
Cr – Cl2:	2,290(7) \AA	Cl1 – Cl2:	3,399(1) \AA
Cr – Cr:	3,167(1) \AA	Cl1 – Cs1:	3,6202(7) \AA
Cl1 – Cl1:	3,238(1) \AA		
Winkel:			
Cl1-Cr-Cl1:	82,7(3)°		
Cl2-Cr-Cl2:	93,6(3)°		
Cl1-Cr-Cl2:	91,6(1)°		
Cr-Cl1-Cr:	80,5(3)°		

Tabelle 3.61 Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

3.1.3.3.3 Cs₃Cr₂Br₉

Darstellung und ausgewählte Kristalldaten

Einkristalle von Cs₃Cr₂Br₉ konnten aus dem Reaktionsgemisch von 0,261 g (1,227 mmol) Cäsiumbromid, 0,043 g (0,825 mmol) Chrom und 0,218 g bzw. 0,070 ml (1,366 mmol) Brom isoliert werden. Die Synthese erfolgte bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 750 °C unter Verwendung des nachstehenden Temperaturprogramms (N).



Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein grünlich-transparentes Stäbchen ausgewählt und an diesem eine röntgenographische Untersuchung durchgeführt. Dabei gelang aufgrund der guten Kristallqualität die Strukturbestimmung mit zuverlässigen Daten, was sich unter anderem in niedrigen Zuverlässigkeitswerten $R_1(\text{F}) = 0,040$ und $wR_2(\text{I}) = 0,086$ zeigt (Literatur: $R_1(\text{F}) = 0,048$ und $wR_2(\text{I}) = 0,118$)^[49]. Außerdem stammen die aus der Literatur entnommenen Daten von einer Weissenbergaufnahme. Es wurden mit dieser 252 unabhängige Reflexe aufgenommen, während beim vorliegenden Datensatz 774 beobachtet werden. Cs₃Cr₂Br₉ kristallisiert mit den Gitterkonstanten $a = 7,5141(11) \text{ \AA}$ und $c = 18,768(4) \text{ \AA}$. Um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen, wurde von dieser ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.62 bis 3.65 entnommen werden.

Cs₃Cr₂Br₉ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Stab
Farbe des Kristalls:	grünlich-transparent
Kristallabmessungen:	ca. 0,05 x 0,05 x 0,2 cm ³
relative Molmasse:	1221,9 g/mol
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	<i>P6₃/mmc</i>
Gitterkonstanten:	a = 7,5141(11) Å c = 18,768(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	2
Zellvolumen:	917,72 Å ³
Röntgendichte:	4,42 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24
Messbereich (2θ):	4 - 56°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 5 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	2,43
gemessene Reflexe:	7450 (davon berücksichtigt: 7445)
unabhängige Reflexe:	774 (davon 235 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch, Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1665 (σ = 0,0701)
Schwächungskoeffizient:	26,61 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,001953
max. / min. Transmission:	0,0831; 0,0313
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 0,86 e ⁻ /Å ³ ; - 0,83 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,21 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0367·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	20
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0403 (235 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,0863

Tabelle 3.62: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₃Cr₂Br₉

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs1	2b	0	0	1/4	0,0424(6)	1
Cs2	4f	1/3	2/3	0,57585(9)	0,0462(6)	1
Cr	4f	1/3	2/3	0,3387(2)	0,0342(9)	1
Br1	6h	0,4863(2)	2x	1/4	0,0369(5)	1
Br2	12k	0,1756(1)	0,3511(3)	0,40917(8)	0,0412(4)	1

Tabelle 3.63: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0,0386(9)	U_{11}	0,050(1)	0	0	0,0193(5)
Cs2	0,0453(8)	U_{11}	0,0482(9)	0	0	0,0226(4)
Cr	0,033(1)	U_{11}	0,036(2)	0	0	0,0167(6)
Br1	0,0369(8)	0,032(1)	0,040(1)	0	0	0,0160(6)
Br2	0,0423(6)	0,0346(9)	0,0441(7)	0,0048(7)	0,0024(3)	0,0173(4)

Tabelle 3.64: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Cr – Br1:	2,595(3) \AA	Br2 – Br2:	3,557(1) \AA
Cr – Br2:	2,442(3) \AA	Br1 – Br2:	3,608(1) \AA
Cr – Cr:	3,331(1) \AA	Br1 – Cs1:	3,7613(6) \AA
Br1 – Br1:	3,448(1) \AA		
Winkel:			
Br1-Cr-Br1:	83,2(1)°		
Br2-Cr-Br2:	93,5(1)°		
Br1-Cr-Br2:	91,43(3)°		
Cr-Br1-Cr:	79,8(1)°		

Tabelle 3.65: Ausgewählte Abstände und Winkel im $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$

3.1.3.4 Geometrie des M_2X_9 -Doppeloktaeders

Wie bereits in Kapitel 3.1.2.3 erwähnt wird, sind Enneahalogenodimetallate mit dem Motiv der Doppeloktaeder-Einheit als Modellverbindungen zur Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen optimal geeignet. Um eine möglichst breite und zuverlässige Datenbasis zu erhalten, war es erforderlich, sowohl Verbindungen mit attraktiven als auch mit repulsiven Wechselwirkungen zu synthetisieren und anhand von Einkristallstrukturanalysen zu charakterisieren. Im Rahmen der Arbeit von H. Hillebrecht^[1] wurden bereits zahlreiche Enneahalogenodimetallate vorgestellt, die größtenteils zur Gruppe der Verbindungen mit attraktiven Wechselwirkungen gehören. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf Enneahalogenodimetallate in nichtbindenden Systemen gelegt (unter anderem Verbindungen der Halogene Brom und Iod sowie der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium). Dabei konnte der Datenbestand im Bereich dieser Verbindungen erheblich vergrößert werden, so dass Tendenzen bei den nichtbindenden Enneahalogenodimetallaten untersucht sowie Vergleiche dieser mit den bindenden Systemen vorgenommen werden konnten. Hierzu wurden die sowohl im nichtbindenden als auch im bindenden System bereits existierenden Daten durch die der neu synthetisierten Verbindungen ergänzt. Der so vergrößerte Datensatz diente als Grundlage für die im Folgenden angestellten Betrachtungen.

Mit Hilfe des aus Pulverdaten zugänglichen c/a -Verhältnisses ist in der Literatur^[9, 10] mehrfach versucht worden, Abschätzungen bezüglich der Metallabstände und so eine quantitative Beschreibung der Metall-Metall-Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Alkali-, Übergangsmetall und Halogen vorzunehmen. Dabei hat sich gezeigt, dass die so erhaltenen Daten nicht zuverlässig sind. Als Grund dafür können Packungseffekte angeführt werden. Diese können den Einfluss der Metall-Metall-Bindung auf die M_2X_9 -Einheit überdecken. So zeigt sich entgegen der Erwartung bei einigen Verbindungen, dass mit steigendem Radius der Alkalimetalle das c/a -Verhältnis sinkt. Beispiele dafür sind bei den bindenden Systemen die Ruthenium-Verbindungen sowie bei den nichtbindenden die Enneahalogenodimetallate von Vanadium und Chrom. Einkristallstrukturanalysen sind für die Diskussion der Metall-Metall-Wechselwirkungen deshalb unerlässlich, weil damit weitere, häufig aussagekräftigere Parameter (z.B. Bindungswinkel und -abstände) zugänglich werden. Anhand des c/a -Verhältnisses ist lediglich eine Abschätzung der Art der Wechselwirkungen möglich, da die c/a -Werte der bindenden Verbindungen mit 2,340 ($K_3Mo_2Cl_9$) bis 2,467

($\text{K}_3\text{Ru}_2\text{Cl}_9$) erwartungsgemäß eher kleiner sind als die der nichtbindenden (2,458 für $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ bis 2,548 für $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$).

Es ist zu beachten, dass die Geometrie der Doppeloktaeder-Einheit nicht nur von den Metall-Metall-Wechselwirkungen, sondern auch von der Natur der Halogenatome sowie der Alkalimetalle abhängig ist. Darüber hinaus sind die verschiedenen Einflussfaktoren bisweilen nicht leicht voneinander zu trennen. So werden neben den bereits in Kapitel 3.1.2.3 eingeführten Größen (α , β , d' , d'') zur Charakterisierung der Metall-Metall-Wechselwirkungen im Doppeloktaeder weitere Parameter (k_1 , k_2 , k_3 , k_4) herangezogen (Tabelle 6.66), die eine Beurteilung dieser Wechselwirkungen unabhängig von der Matrix erlauben. Diese erweisen sich als hilfreiche Indikatoren, um beim Vergleich der Verbindungen abzuschätzen, ob attraktive oder repulsive Effekte vorherrschen.

Parameter	Definition
d'	senkrechter Abstand zwischen dem Metallatom und der Ebene der verbrückenden Halogenatome
d''	senkrechter Abstand zwischen dem Metallatom und der Ebene der terminalen Halogenatome
α	$\text{X}_t\text{-M-X}_t$ -Winkel
β	$\text{M-X}_b\text{-M}$ -Winkel
k_1	Verhältnis des mittleren M-X-Abstandes zum M-M-Abstand
k_2	Verhältnis $\text{M-X}_t / \text{M-X}_b$
k_3	Verhältnis $\text{X}_b\text{-X}_b / \text{X}_t\text{-X}_t$
k_4	Verhältnis der Höhe des Doppeloktaeders zum mittleren X-X-Abstand

Tabelle 3.66: Definition von zur Charakterisierung der Metall-Metall-Wechselwirkung herangezogenen Parametern

In Kapitel 3.1.2.3 wurden Überlegungen angestellt, wie sich attraktive und repulsive Effekte auf die geometrischen Parameter des idealen Doppeloktaeders auswirken. Die daraus folgenden tendenziellen Abweichungen von den idealen Werten der Parameter werden im Nachstehenden mit den aus röntgenographischen Messungen erhaltenen verglichen.

Für α ist bei **nichtbindenden** Systemen ein Winkel von größer 90° prognostiziert worden. Dies konnte mit Werten zwischen $91,2^\circ$ ($\text{Cs}_3\text{Rh}_2\text{Br}_9$) und $95,85^\circ$ ($\text{Rb}_3\text{V}_3\text{Cl}_9$) für alle Enneahalogenodimetallaten dieser Systeme beobachtet werden. Dabei nimmt α mit wachsendem Radius der Halogenatome ab und mit größer werdenden Alkalimetallen zu. Außerdem nimmt der Winkel α von den Rhodium-Verbindungen über die Chrom- und Vanadium- zu den Titan-Verbindungen hin zu.

In den **bindenden** Systemen, für die der Winkel α kleiner als 90° sein sollte, wurden Werte zwischen $88,7^\circ$ ($\text{Cs}_3\text{Ru}_2\text{I}_9$) und $91,2^\circ$ ($\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$) ermittelt. Auch bei diesen Systemen nimmt der Winkel α zu den höheren Homologen der Halogene hin ab. Bei der Variation der Alkalimetalle hingegen kann bei diesen Systemen keine Systematik beobachtet werden. Allerdings ist α bei vergleichbaren Enneahalogenodimetallaten in der Regel bei Molybdän-Verbindungen größer als bei denen des Rutheniums.

Der Winkel β ist nach den theoretischen Betrachtungen für nichtbindende Systeme größer bzw. für bindende kleiner als $70,53^\circ$. Dieses konnte anhand der vorliegenden Daten bestätigt werden. Nach diesen befinden sich die β -Werte der nichtbindenden $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen im Bereich zwischen $76,5^\circ$ bis $82,4^\circ$, während die der bindenden zwischen $60,0^\circ$ und $69,5^\circ$ liegen.

Bei Betrachtung der Systeme unter Variation der Halogene bzw. Alkalimetalle in Richtung der höheren Homologen verhalten sich die nichtbindenden und bindenden Systeme gleich (Abbildung 3.14). Im Fall der Halogene fallen die Werte überwiegend ab, was auf den größeren Platzbedarf der Halogenatome und die damit verbundene Aufweitung der überbrückenden Dreiecksfläche zurückgeführt werden kann. Mit zunehmendem Radius der Alkalimetalle steigt der Wert für β an, weil die Zunahme der $\text{X}_b\text{-X}_b$ -Abstände nicht der Gitteraufweitung aufgrund der größer werdenden Alkalimetalle entspricht.

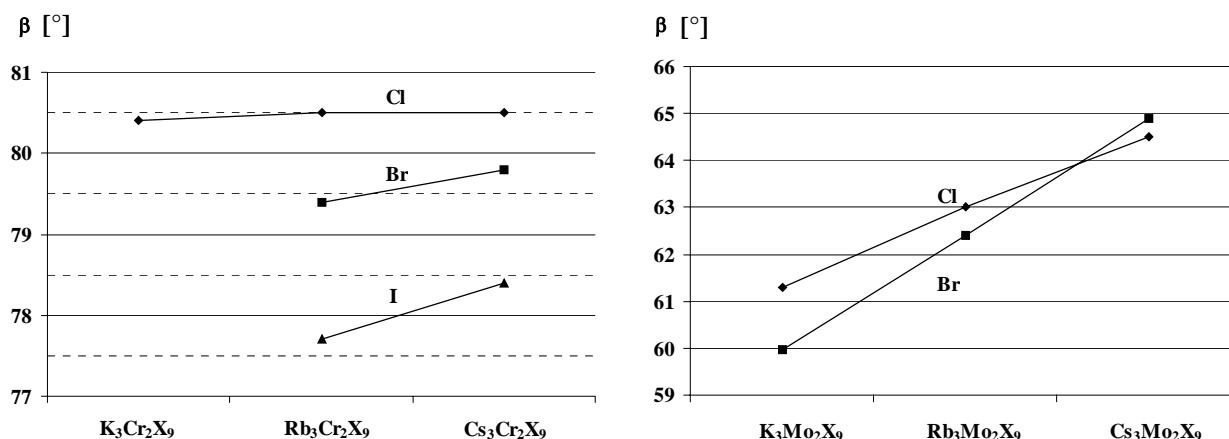


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Winkels β vom Alkalimetall bei nichtbindenden Systemen am Beispiel von Chrom-Verbindungen (links) bzw. bei bindenden Systemen am Beispiel von Molybdän-Verbindungen (rechts)

Die gleichen Abhängigkeiten vom Halogen bzw. Alkalimetall sind auch bei den d'/d'' -Werten zu beobachten. Da mit wachsendem Radius der Halogenatome auch die Oktaederlücken größer werden und zusätzlich die Polarisierbarkeit der Halogene zu- bzw. deren Härte abnimmt, erhalten die Metallatome größere Beweglichkeit. Dadurch wird es möglich, dass das d'/d'' -Verhältnis mit größer werdendem Halogen sinkt. Bei den Alkalimetallen wird mit zunehmendem Radius das Doppeloktaeder aufgeweitet. Dies führt zu einer Vergrößerung des Wertes (Abbildung 3.15).

Bei den Systemen mit **nichtbindenden** Wechselwirkungen liegt der Wert für d'/d'' zwischen 1,170 und 1,383 und ist somit erwartungsgemäß größer als eins. Die Werte für d' befinden sich im Bereich zwischen 1,533 Å und 1,837 Å und sind damit deutlich größer als die für d'' mit 1,177 Å bis 1,498 Å. Dieses Verhalten beruht auf den repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen, die diese in Richtung der terminalen Halogenatome verschieben. Für die **bindenden** Systeme wird ein Wert für den Quotienten von unter eins erwartet. Dies ist auch mit Ausnahme des Systems $A_3Ru_2Cl_9$ der Fall. Da aufgrund der attraktiven Wechselwirkung das Metall in Richtung der verbrückenden Halogenatome verschoben wird, sind die Werte für d'' (1,338 Å bis 1,627 Å) normalerweise größer als d' (1,270 Å bis 1,469 Å).

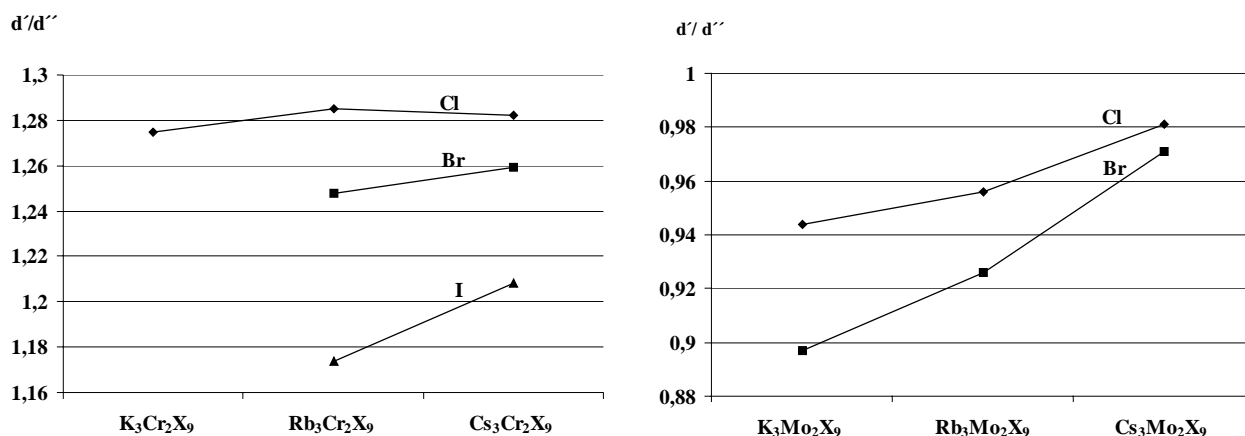


Abbildung 3.15: Abhängigkeit des d'/d'' -Verhältnisses vom Alkalimetall bei nichtbindenden Systemen am Beispiel von Chrom-Verbindungen (links) bzw. bei bindenden Systemen am Beispiel von Molybdän-Verbindungen (rechts)

Einen Überblick über die Tendenzen der Parameter der bindenden und nichtbindenden Systeme bei Variation der Halogen- und Alkalimetallatome zu den höheren Homologen hin gibt Tabelle 3.67. Des Weiteren sind die Bereiche angegeben, in denen die Parameter der untersuchten Verbindungen liegen, um die Unterschiede zwischen den Enneahalogenodimetallaten mit nichtbindenden und bindenden Wechselwirkungen zu verdeutlichen.

		c / a	M - M [Å]	d' [Å]	d'' [Å]	d' / d''	α	β	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
nicht bindend	Werte von: bis:	2,458 2,548	3,066 3,676	1,533 1,837	1,177 1,498	1,070 1,383	91,2° 95,9°	76,5° 82,4°	0,729 0,785	0,919 0,970	0,952 0,989	1,625 1,855
bindend	Werte von: bis:	2,340 2,467	2,533 2,939	1,270 1,469	1,338 1,627	0,897 1,017	88,7° 91,2°	60,0° 69,5°	0,867 1,016	0,979 1,022	1,022 1,079	1,465 1,619
nicht bindend	Tendenzen: Halogen	unklar	steigt	steigt	steigt	fällt	fällt meistens	fällt meistens	steigt meistens	steigt	fällt oft leicht	fällt oft
bindend	Tendenzen: Halogen	unklar	steigt	steigt	steigt	fällt	fällt meistens	fällt	steigt	steigt meistens	steigt oft leicht	fällt meistens
nicht bindend	Tendenzen: Alkalimetall	fällt	steigt	steigt	unklar	steigt	steigt oft	steigt oft	fällt oft	nahezu konstant	fällt meistens leicht	steigt meistens
bindend	Tendenzen: Alkalimetall	Mo:steigt Ru:fällt	steigt	steigt	unklar	steigt	unklar	steigt	fällt	nahezu konstant	fällt leicht	steigt meistens

Tabelle 3.67: Übersicht der Parameter in bindenden und nichtbindenden Systemen

Bezüglich der oben beschriebenen Parameter konnten die in Kapitel 3.1.2.3 angenommenen Tendenzen überwiegend bestätigt werden. Dadurch können zwar Aussagen über vorhandene attraktive Effekte gemacht werden, allerdings ist es nicht möglich, Abschätzungen über die Stärke der Wechselwirkungen vorzunehmen. Aus diesem Grund wurden die berechneten Parameter k_1 bis k_4 eingeführt. Durch die Bildung von Quotienten kann der Einfluss der Halogene bzw. der Alkalimetalle weitgehend eliminiert werden, so dass die Metall-Metall-Wechselwirkungen quasi unabhängig von anderen Faktoren betrachtet werden können. Dadurch wird es möglich, die Stärke der attraktiven bzw. repulsiven Effekte abzuschätzen.

Betrachtet man $A_3M_2X_9$ -Verbindungen, welche sich nur durch das Halogen unterscheiden, erkennt man eine Zunahme des M-M-Abstandes mit wachsendem Radius des Halogenatoms. Des Weiteren verändern sich diese in den verschiedenen Systemen unterschiedlich stark. So beträgt die Differenz des M-M-Abstandes bei **nichtbindenden** Enneahalogenodimetallaten zwischen der Chlor- und der Iod-Verbindung im System Cäsium-Titan-Halogen $0,42 \text{ \AA}$, im System Cäsium-Rhodium-Halogen hingegen lediglich $0,34 \text{ \AA}$.

Bei den **bindenden** Systemen für die $Cs_3Mo_2X_9$ -Verbindungen erhält man einen Unterschied von $0,27 \text{ \AA}$, während sich für $Cs_3Ru_2X_9$ -Verbindungen ein Wert von $0,19 \text{ \AA}$ ergibt (Abbildung 3.16). Folglich ist der Ruthenium-Ruthenium-Abstand im $Cs_3Ru_2I_9$ kleiner als der Molybdän-Molybdän-Abstand im $Cs_3Mo_2I_9$, obwohl die Metallbindung zwischen den Molybdänatomen eindeutig stärker ist als die bei den Rutheniumverbindungen^[1].

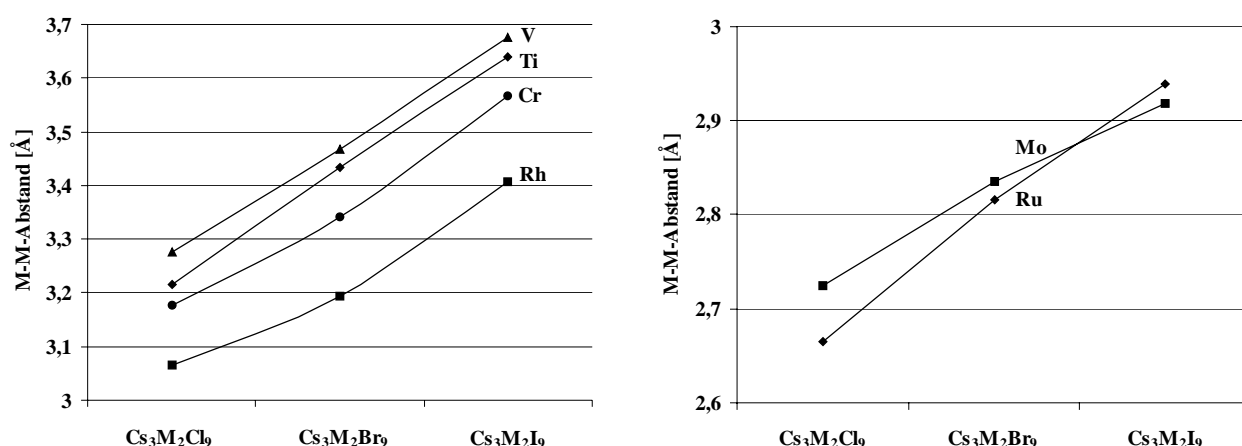


Abbildung 3.16: Abhängigkeit des Metall-Metall-Abstandes vom Halogen und vom Übergangsmetall: Systeme mit repulsiven Wechselwirkungen (links) bzw. mit attraktiven Wechselwirkungen (rechts)

Um den Einfluss des Halogens zu eliminieren und sich von der Wechselwirkung zwischen Halogen und Metall weitgehend unabhängig zu machen, wird der Parameter k_1 eingeführt, der als Verhältnis des mittleren M-X-Abstandes zum M-M-Abstand definiert ist.

Die absoluten Werte von k_1 liegen für bindende Systeme zwischen 0,867 und 1,012, während die Werte für nichtbindende Systeme mit 0,729 bis 0,785 deutlich niedriger sind. Die Tendenzen innerhalb der jeweiligen Systeme sind bis auf wenige Ausnahmen bei den bindenden und nichtbindenden gleich. So werden die k_1 -Werte größer, wenn die Halogenatome durch das jeweils nächsthöhere Homologe ersetzt werden. Eine Ausnahme bilden dabei die Verbindungen des Titans. Bei zunehmendem Radius der Alkalimetallatome hingegen werden die k_1 -Werte mit Ausnahme der Chrom-Verbindungen kleiner. Somit ist nur eine direkte Angabe über den Charakter der Metall-Metall-Wechselwirkungen anhand des absoluten k_1 -Wertes, nicht aber durch eine qualitative Aussage der Änderung bei Variation der Halogen- bzw. Alkalimetallatome möglich.

Auch der k_2 -Wert, der das Verhältnis von $M-X_t$ zu $M-X_b$ darstellt, kann unmittelbar zur Unterscheidung von $A_3M_2X_9$ -Verbindungen mit repulsiven und attraktiven Metall-Metall-Wechselwirkungen dienen. Mit Hilfe dieses Parameters wird es möglich, die Wechselwirkungen in den jeweiligen M_2X_9 -Einheiten weitgehend unabhängig von der umgebenden Alkalimetallmatrix zu betrachten (Abbildung 3.17). Die Werte liegen dabei für nichtbindende Systeme mit 0,919 ($Cs_3V_2Cl_9$) bis 0,971 ($Cs_3Rh_2I_9$) meistens deutlich niedriger als bei den bindenden (0,960 für $Cs_3Mo_2Cl_9$ bis 1,016 für $Cs_3Ru_2I_9$).

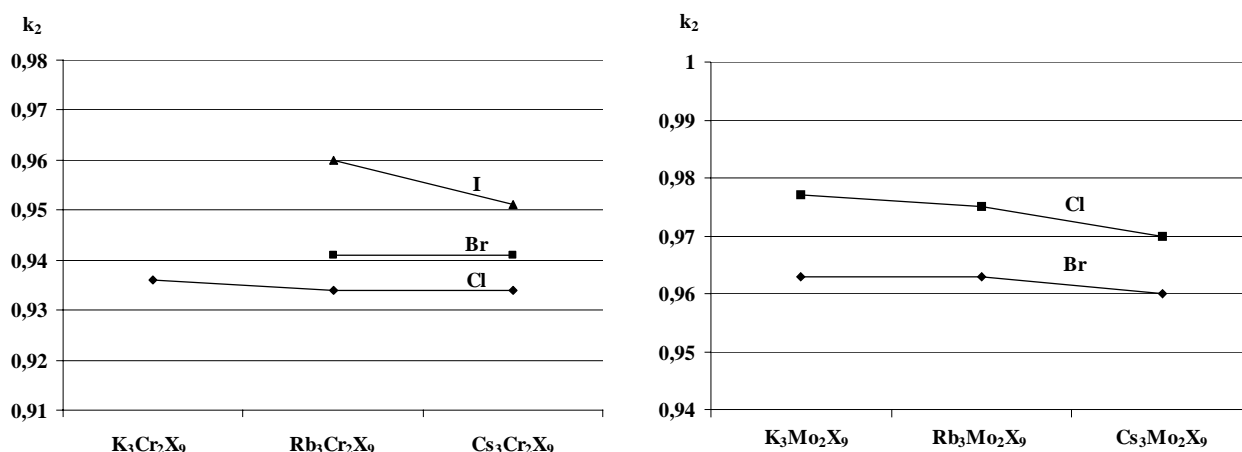


Abbildung 3.17: Abhängigkeit des k_2 -Wertes vom Alkalimetall am Beispiel von Chrom-Verbindungen (links) bzw. von Molybdän-Verbindungen (rechts)

Bei genauerer Betrachtung der Verhältnisse ist ein sehr interessanter prinzipieller Unterschied von Verbindungen mit nichtbindendem und bindendem Charakter bezüglich der Anpassung des Doppeloktaeders bei Variation der Größe des Alkalimetalls zu erkennen.

Bei Betrachtung des Alkalimetalls in Enneahalogenodimetallaten mit **nichtbindenden** Metall-Metall-Wechselwirkungen lässt sich eine Aufweitung der Doppeloktaedereinheit vom Kalium über das Rubidium zum Cäsium hin beobachten, welche sich in der Vergrößerung der M-X-Abstände bei nahezu gleichbleibenden Winkeln α und β äußert. Demzufolge wachsen die X_b-X_b -Abstände der verbrückenden Halogenatome beim Übergang zu größeren Alkalimetallen.

Demgegenüber bleiben die M-X-Abstände innerhalb der M_2X_9 -Einheit in den **bindenden** Systemen quasi konstant, während sich die Variation des Alkalimetalls lediglich auf die Größe des Winkels β auswirkt. Eine Abnahme des Radius des Alkalimetalls bewirkt eine „Stauchung“ des Doppeloktaeders und somit eine Verkleinerung von β . Bei einer Radienzunahme von A, welche einer „Dehnung“ der M_2X_9 -Einheit entspricht, erfährt der Winkel entsprechend eine Aufweitung. Folglich zeigen die X_b-X_b -Abstände verglichen mit den nichtbindenden Systemen eine umgekehrte Abhängigkeit und schrumpfen mit zunehmender Größe des Alkalimetalls. Dementsprechend kann zur Unterscheidung von nichtbindenden und bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen ebenfalls die Änderung des Abstandes der überbrückenden Halogenatome bei Variation des Alkalimetalls herangezogen werden.

Ein weiterer Parameter zur Abschätzung der Metall-Metall-Wechselwirkungen ist k_3 . Dieser ist als das Verhältnis des Abstandes der verbrückenden zum Abstand der terminalen Halogenatome definiert. Bei Verbindungen mit attraktiven Wechselwirkungen ist der k_3 -Werte größer als eins, da die Ebene der verbrückenden Halogenatome im Vergleich zu den nichtbindenden Systemen aufgeweitet ist und die Abstände somit vergrößert sind. Für Verbindungen mit repulsiven Wechselwirkungen ergeben sich aufgrund der Aufweitung der Ebene der terminalen Halogenatome k_3 -Werte kleiner eins. Die exakten Werte können den Tabellen 3.68 und 3.69 entnommen werden. Ein Vorteil dieses Parameters ist seine weitgehende Unabhängigkeit sowohl vom Alkalimetall als auch vom Halogenatom. Dadurch ist k_3 bei den bindenden Systemen charakteristisch für ein bestimmtes Metall (Mo: $1,07 \pm 0,01$; Ru: $1,03 \pm 0,01$) und somit ein Maß für die Stärke der Bindung^[1]. Somit kann mit Hilfe des k_3 -Wertes die bereits beim M-M-Abstand aufgestellte Behauptung unterstützt werden, dass die Bindung zwischen den Molybdänatomen stärker ist als die zwischen den

Rutheniumatomen. Bei den nichtbindenden Systemen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Metallen zu erkennen. Sie bewegen sich alle um 0,97 mit einer Schwankung von $\pm 0,02$ innerhalb der Systeme.

Der Parameter k_4 gibt das Verhältnis der Höhe des Doppeloktaeders zum mittleren Halogen-Halogen-Abstand an, der in etwa dem Durchmesser entspricht. Dieser Wert würde für ein ideales Doppeloktaeder aufgrund der dichtesten Kugelpackung 1,633 entsprechen. Da bei attraktiven Wechselwirkungen die Einheit gestaucht wird und der X_b-X_b -Abstand zunimmt, erhält man für diese Systeme Werte, die kleiner als 1,633 sind. Bei Verbindungen mit repulsiven Wechselwirkung ergeben sich bei $A_3M_2X_9$ -Verbindungen der höher symmetrischen Raumgruppe Werte, die größer als 1,633 sind. Aufgrund der Verzerrung der dichtesten Kugelpackung, die durch die Drehung der M_2X_9 -Einheit zustande kommt, werden bei den Enneahalogenodimetallaten der Raumgruppe $P6_3/m$ erhebliche Abweichungen beobachtet.

In den folgenden Tabellen werden die Werte der Enneahalogenodimetallate angegeben, die für die Auswertungen der oben genannten Parameter ausschlaggebend waren. In Tabelle 3.68 sind die geometrischen Parameter für die nichtbindenden Systeme dargestellt, während die bindenden in Tabelle 3.69 aufgeführt sind.

	a	c	c / a	M - M	d'	d''	d' / d''	α	β	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
K₃Ti₂Cl₉[*]	7,073	17,544	2,480	3,109	1,554	1,249	1,244	94,4	76,5	0,782	0,937	0,989	1,634
Cs₃Ti₂Cl₉^[39]	7,322	17,998	2,458	3,215	1,608	1,232	1,305	95,0	79,1	0,758	0,930	0,974	1,656
K₃Ti₂Br₉[*]	7,429	18,382	2,474	3,292	1,645	1,312	1,254	94,8	76,5	0,782	0,937	0,986	1,625
Rb₃Ti₂Br₉	7,520	18,724	2,490	3,364	1,681	1,333	1,261	94,5	77,6	0,772	0,936	0,983	1,646
Cs₃Ti₂Br₉	7,656	18,958	2,476	3,434	1,717	1,322	1,299	94,9	79,0	0,759	0,931	0,974	1,657
Cs₃Ti₂I₉	8,173	20,311	2,485	3,639	1,824	1,468	1,243	94,0	77,7	0,775	0,944	0,977	1,655
Rb₃V₂Cl₉^[11]	7,024	17,691	2,519	3,261	1,630	1,177	1,383	95,9	82,3	0,731	0,923	0,952	1,680
Cs₃V₂Cl₉^[11]	7,230	17,950	2,483	3,277	1,639	1,201	1,365	95,1	82,4	0,729	0,919	0,960	1,739
Rb₃V₂Br₉	7,397	18,609	2,521	3,396	1,699	1,307	1,300	94,3	80,0	0,750	0,930	0,973	1,679
Cs₃V₂Br₉	7,570	18,886	2,495	3,468	1,733	1,297	1,336	94,8	81,2	0,739	0,925	0,966	1,685
Rb₃V₂I₉^[11]	7,996	20,051	2,508	3,634	1,817	1,452	1,251	93,5	79,1	0,762	0,926	0,974	1,855
Cs₃V₂I₉	8,127	20,254	2,492	3,676	1,837	1,438	1,277	94,3	79,2	0,759	0,937	0,971	1,668
K₃Cr₂Cl₉^[154]	6,863	17,500	2,548	3,131	1,566	1,228	1,275	93,5	80,4	0,752	0,936	0,970	1,715
Rb₃Cr₂Cl₉	7,009	17,686	2,523	3,155	1,578	1,227	1,286	93,7	80,5	0,755	0,934	0,970	1,694
Cs₃Cr₂Cl₉	7,249	17,988	2,481	3,177	1,588	1,239	1,282	93,6	80,5	0,748	0,934	0,970	1,695
Rb₃Cr₂Br₉	7,375	18,655	2,529	3,318	1,658	1,328	1,248	93,3	79,4	0,749	0,941	0,974	1,687
Cs₃Cr₂Br₉	7,537	18,825	2,498	3,341	1,670	1,327	1,258	93,5	79,8	0,760	0,941	0,969	1,689
Rb₃Cr₂I₉	7,971	20,221	2,537	3,519	1,759	1,498	1,174	92,1	77,7	0,756	0,960	0,976	1,677
Cs₃Cr₂I₉	8,066	20,261	2,512	3,567	1,783	1,476	1,208	92,7	78,4	0,782	0,951	0,974	1,683
Cs₃Rh₂Cl₉^[1]	7,159	17,911	2,502	3,066	1,533	1,297	1,182	91,4	79,2	0,772	0,954	0,977	1,735
Cs₃Rh₂Br₉^[68]	7,458	18,674	2,504	3,193	1,597	1,380	1,157	91,2	78,1	0,779	0,964	0,976	1,723
Cs₃Rh₂I₉^[68]	7,951	20,002	2,516	3,408	1,704	1,492	1,070	91,3	77,6	0,785	0,970	0,971	1,718

Tabelle 3.68: Geometrische Parameter für nichtbindende Systeme

	a	c	c / a	M - M	d'	d''	d' / d''	α	β	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
K₃Mo₂Cl₉[*]	7,099	16,623	2,340	2,533	1,270	1,345	0,944	90,7	61,3	0,963	0,963	1,079	1,486
Rb₃Mo₂Cl₉	7,162	17,015	2,372	2,593	1,300	1,360	0,956	91,2	63,0	0,940	0,963	1,076	1,521
Cs₃Mo₂Cl₉^[49]	7,326	17,513	2,382	2,665	1,325	1,350	0,981	91,0	64,5	0,914	0,960	1,071	1,537
K₃Mo₂Br₉	7,473	17,547	2,348	2,617	1,309	1,460	0,897	90,9	60,0	1,012	0,977	1,078	1,465
Rb₃Mo₂Br₉	7,519	17,913	2,382	2,708	1,354	1,462	0,926	90,4	62,4	0,953	0,975	1,075	1,551
Cs₃Mo₂Br₉^[49]	7,630	18,365	2,398	2,816	1,407	1,449	0,971	90,8	64,9	0,918	0,970	1,059	1,548
Cs₃Mo₂I₉	8,155	19,645	2,409	2,939	1,469	1,627	0,903	89,3	63,4	0,949	0,994	1,056	1,556
K₃Ru₂Cl₉	6,893	17,006	2,467	2,676	1,338	1,340	1,001	90,1	68,3	0,880	0,976	1,037	1,604
Rb₃Ru₂Cl₉	6,990	17,172	2,457	2,693	1,346	1,338	1,006	91,2	68,7	0,875	0,976	1,029	1,608
Cs₃Ru₂Cl₉^[65]	7,221	17,556	2,431	2,725	1,362	1,340	1,017	90,3	69,5	0,867	0,976	1,029	1,619
K₃Ru₂Br₉[*]	7,278	17,906	2,460	2,743	1,371	1,445	0,949	89,8	66,8	0,909	1,001	1,023	1,575
Rb₃Ru₂Br₉	7,353	18,050	2,455	2,783	1,392	1,442	0,965	89,8	66,4	0,898	0,991	1,030	1,599
Cs₃Ru₂Br₉	7,526	18,363	2,440	2,835	1,418	1,443	0,982	89,8	68,4	0,884	0,989	1,027	1,612
Cs₃Ru₂I₉	8,028	19,555	2,436	2,918	1,459	1,601	0,911	88,7	66,1	0,923	1,016	1,022	1,600

Tabelle 3.69: Geometrische Parameter für bindende Systeme

3.1.3.5 Weitere Ergebnisse

Außer in den schon vorgestellten Systemen Alkalimetall-Übergangsmetall-Halogen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Versuche mit den Übergangsmetallen Tantal und Wolfram durchgeführt, mit dem Ziel weitere $A_3M_2X_9$ -Verbindungen darzustellen. Dabei konnte im System Cäsium-Wolfram-Iod mit Cs_2WI_6 eine neue ternäre Verbindung synthetisiert und anhand einer Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Des Weiteren konnten Einkristalle der Verbindungen Rb_2TaCl_6 ^[155, 156], Rb_2TaBr_6 ^[157] und Cs_2TaCl_6 ^[155, 158, 159] erhalten werden, welche wie Cs_2WI_6 im K_2PtCl_6 -Typ kristallisieren und ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

3.1.3.5.1 Hexahalogenometallate(IV) - K_2PtCl_6 -Typ

Struktur

Die Hexahalogenometallate des K_2PtCl_6 -Typs kristallisieren in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Ihre Struktur kann analog zum $CaTiO_3$ als eine kubisch dichteste Kugelpackung aufgefasst werden, die aus Alkalimetall (A) und Halogen (X) besteht. Dabei sind die Hälfte aller nur vom Halogen gebildeten Oktaederlücken derart mit Übergangsmetall (M) besetzt, dass jede zweite Zwischenschicht vollständig und die darauffolgende gar nicht gefüllt ist. Daraus resultieren isolierte MX_6 -Oktaeder in jeder zweiten Schicht.

Demgemäß kann K_2PtCl_6 als eine Defektvariante des kubischen Perowskits betrachtet werden. Dabei besteht der Defekt der K_2PtCl_6 -Struktur darin, dass die Hälfte der Metall-Positionen, die im kubische Perowskit besetzt sind, leer bleiben ($2 AMX_3 \Rightarrow A_2M\Box X_6$).

In Abbildung 3.18 ist der kubische Perowskit dargestellt, dessen MX_6 -Oktaeder über Ecken miteinander verknüpft sind und so ein dreidimensionales Netzwerk bilden. In der K_2PtCl_6 -Struktur sind hingegen die Schichten aus isolierten Oktaedern gut zu erkennen, da, wie bereits oben erwähnt, nur jede zweite Zwischenschicht mit Metallatomen besetzt ist.

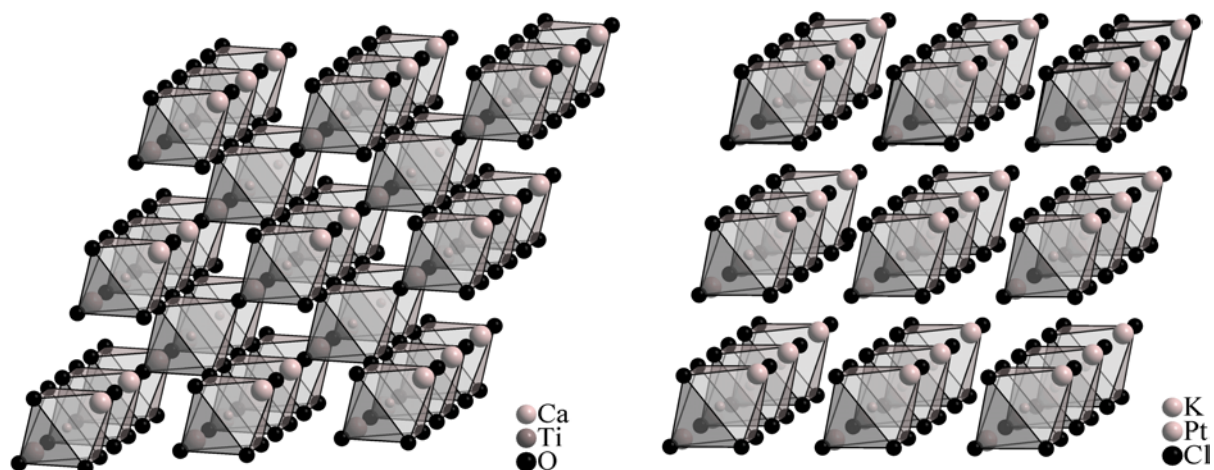


Abbildung 3.18: Darstellung der MX_6 -Oktaeder im kubischen Perowskit (links) sowie der Defektvariante K_2PtCl_6 (rechts)

Eine weitere Möglichkeit, die K_2PtCl_6 -Struktur formal zu beschreiben, ist über eine kubisch dichteste Kugelpackung der PtCl_6 -Oktaeder, in der alle Tetraederlücken von Kalium besetzt sind. Diese Betrachtungsweise zeigt die Verwandtschaft zur Fluoritstruktur (CaF_2), in der die Position der PtCl_6 -Einheit durch Calcium und die des Kaliums durch Fluor ersetzt ist. In der CaF_2 -Struktur bildet das Calcium eine kubisch-flächenzentrierte Zelle, in der die vier Tetraederlücken mit Fluor besetzt sind. Das Calcium befindet sich in der Hälfte der von Fluor gebildeten Würfellücken. Betrachtet man nun die K_2PtCl_6 -Struktur, erkennt man, dass Kalium formal von vier PtCl_6 -Oktaedern umgeben ist. Dabei ist ihm je eine Oktaederfläche der vier benachbarten PtCl_6 -Einheiten zugewandt. Daraus ergibt sich die Koordination von zwölf Chloratomen, die Kalium in Form eines Kuboktaeders umgeben und somit wieder auf die bereits oben beschriebene dichteste Kugelpackung aus Kalium und Chlor hinweist. In Abbildung 3.19 ist die Elementarzelle des Kaliumhexachloroplatinats(IV) neben der des Fluorits dargestellt.

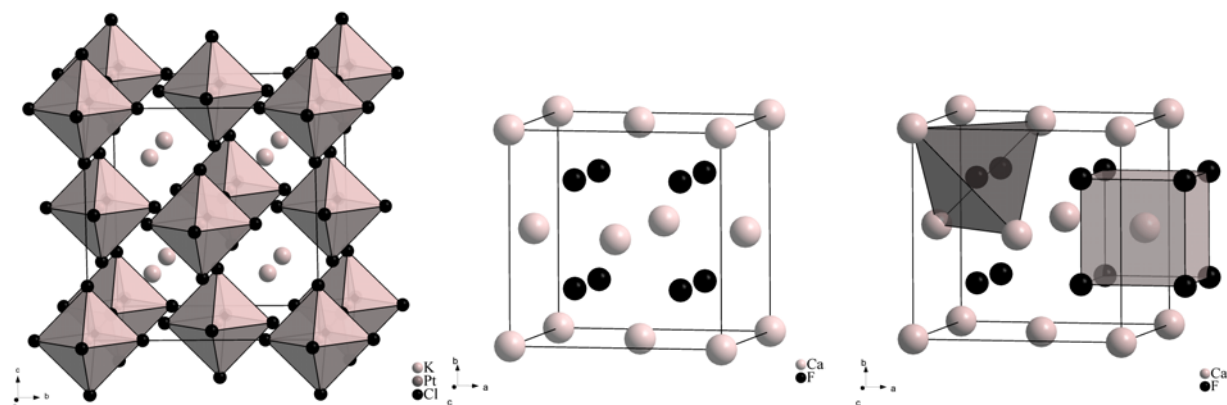


Abbildung 3.19: Gegenüberstellung der Elementarzellen des K_2PtCl_6 - (links) und des Fluorit-Typs (mitte); Koordinationspolyeder im CaF_2 -Typ (rechts)

Verwandtschaft zur Struktur der Enneahalogenodimetallaten

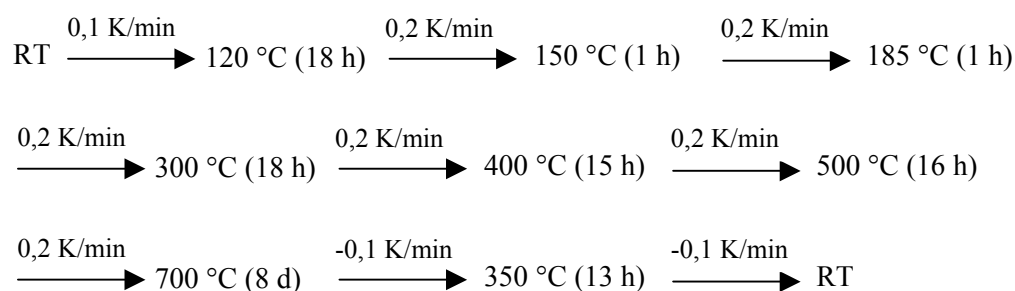
Die Hexahalogenometallate(IV) sind ebenso wie die Enneahalogenodimetallate Defektvarianten des Perowskits. Beide Strukturen stellen dichteste Kugelpackungen aus AX_3 -Schichten dar, in denen Oktaederlücken besetzt sind. Es werden, so wie auch im Perowskit, nur die oktaedrischen Lücken besetzt, die ausschließlich vom Anion gebildet werden. Dabei sind im Perowskit alle, beim $A_3M_2X_9$ -Typ zwei Drittel und beim K_2PtCl_6 -Typ die Hälfte dieser Oktaederlücken besetzt. Durch die Versechsfachung der Formeleinheit des Perowskits lässt sich das Besetzungsmuster der beiden Verbindungen mit den jeweiligen Defekten veranschaulichen: $6 AMX_3 \Rightarrow 2 A_3M_2\Box X_9 \Rightarrow 3 A_2M\Box X_6$.

Der Unterschied der beiden Strukturen besteht zudem in der Stapelung der AX_3 -Schichten. Im K_2PtCl_6 -Typ handelt es sich um eine kubische Stapelsequenz, bei der in jeder zweiten Zwischenschicht alle Oktaederlücken unbesetzt sind (vergleiche auch ausführlichere Beschreibung weiter oben) und sich so isolierte Oktaeder bilden. Bei den Enneahalogenodimetallaten (siehe auch Kapitel 3.1.2) liegt entweder eine hexagonal dichteste Kugelpackung zugrunde ($Cs_3Tl_2Cl_9$ - oder $Cs_3Fe_2F_9$ -Typ) oder eine dichteste Kugelpackung der Stapelsequenz hcc ($Cs_3Cr_2Cl_9$). Durch die Besetzung von benachbarten Oktaederlücken in der hexagonalen Sequenz erhält man das für diese Verbindungsklasse charakteristische Motiv des flächenverknüpften Doppeloktaeders.

3.1.3.5.1.1 Cs₂WI₆

Darstellung

Bei der Umsetzung von 0,3097 g (0,1,92 mmol) Cäsiumiodid, 0,1454 g (0,791 mmol) Wolfram, 0,0918 g (0,396 mmol) Wolframtrioxid und 0,4536 g (1,787 mmol) Iod bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 700 °C wurden Einkristalle von Cs₂WI₆ erhalten. Es wurde das folgende Temperaturprogramm (N) verwendet.



Strukturbestimmung

Bei der Synthese wurde als Reaktionsprodukt sowohl ein silberner Regulus als auch vereinzelte metallisch glänzende Kristalle erhalten. Von diesen wurde für eine röntgenographische Untersuchung ein schwarzes Plättchen ausgesucht und ein röntgenographischer Datensatz von 150 unabhängigen Reflexen aufgenommen. Dabei konvergierte die Verfeinerung, die auf Basis der Struktur des K₂PtCl₆-Typs durchgeführt wurde, bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(\text{F}) = 0,0663$ und $wR_2(\text{I}) = 0,2252$. Cs₂WI₆ kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstanten $a = 11,424(1) \text{ Å}$. Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie relevante geometrische Parameter sind den Tabellen 3.70 bis 3.73 zu entnehmen.

Cs₂WI₆ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Plättchen
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,2 x 0,2 x 0,01 cm ³
relative Molmasse:	1211,1 g/mol
Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten:	a = 11,424(1) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	1490,92 Å ³
Röntgendichte:	5,40 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Messbereich (2θ):	6 - 61°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 10 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	5,05
gemessene Reflexe:	3984 (davon berücksichtigt: 3918)
unabhängige Reflexe:	150 (davon 81 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch, Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1711 (σ = 0,0422)
Schwächungskoeffizient:	24,94 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000353
max. / min. Transmission:	0,1101; 0,0233
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,57 e ⁻ /Å ³ ; - 2,31 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,48 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.1321·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	7
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0663 (81 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,2252

Tabelle 3.70: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₂WI₆

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Cs	8c	1/4	1/4	1/4	0,083(1)	1
W	4a	0	0	0	0,122(3)	1
I	24e	0	0	0,2396(2)	0,084(1)	1

Tabelle 3.71: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von Cs_2WI_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,083(1)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
W	0,122(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
I	0,092(1)	U_{11}	0,067(1)	0	0	0

Tabelle 3.72: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von Cs_2WI_6

Cs_2WI_6 – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:		Winkel:	
W – I:	2,737(3) \AA	I-W-I :	90°
Cs – I:	4,0407(5) \AA	I-W-I' :	180°
I – I:	3,871(1) \AA	I-Cs-I:	119,97(1)°

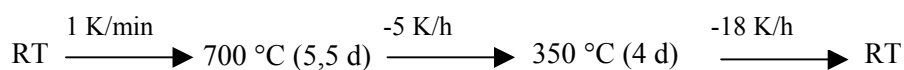
Tabelle 3.73: Ausgewählte Abstände und Winkel im Cs_2WI_6

3.1.3.5.1.2 Weitere Hexahalogenometallate

Erstmals anhand von Einkristallstrukturanalysen charakterisierte Hexahalogenometallate

Rb₂TaCl₆ - Darstellung und Strukturbestimmung

Bei der Umsetzung von 0,2079 g (1,523 mmol) Rubidiumchlorid und 0,0731 g (0,404 mmol) Tantal mit 0,2187 g (0,611 mmol) Tantalpentachlorid bei einer Maximaltemperatur von 700 °C entstanden Einkristalle der Verbindung Rb₂TaCl₆. Es wurde nachfolgendes Temperaturprogramm (N) verwendet.



Nach der Umsetzung wurde aus der Probe ein schwarzes abgerundetes Plättchen ausgewählt und von diesem mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers ein röntgenographischer Datensatz aufgenommen. Rb₂TaCl₆ kristallisiert mit der Gitterkonstanten $a = 10,080(4) \text{ \AA}$. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Abstände und Winkel können aus den Tabellen 3.74 bis 3.77 entnommen werden.

Rb₂TaCl₆ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	abgerundetes Plättchen
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,35 x 0,3 x 0,07 cm ³
relative Molmasse:	564,59 g/mol
Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten:	a = 10,080(4) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	1024,07 Å ³
Röntgendichte:	3,66 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (P4); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-1 ≤ h ≤ 16, -1 ≤ k ≤ 16, -1 ≤ l ≤ 16
Messbereich (2θ):	6 - 70°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	Ω / 2θ
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	29,07
gemessene Reflexe:	788 (davon berücksichtigt: 788)
unabhängige Reflexe:	151 (davon 146 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	empirisch; ϕ-Scan
Interner Standard:	0,1310 (σ = 0,0546)
Schwächungskoeffizient:	21,67
Extinktionskoeffizient:	0,001463
max. / min. Transmission:	0,029; 0,005
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 2,60 e ⁻ /Å ³ ; - 3,74 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,41 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0852·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	7
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0475 (146 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1293

Tabelle 3.74: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₂TaCl₆

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Rb	8c	1/4	1/4	1/4	0,0329(6)	1
Ta	4a	0	0	0	0,0232(5)	1
Cl	24e	0	0	0,2389(3)	0,0299(8)	1

Tabelle 3.75: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von Rb_2TaCl_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	0,0329(6)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Ta	0,0232(5)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Cl	0,037(1)	U_{11}	0,016(1)	0	0	0

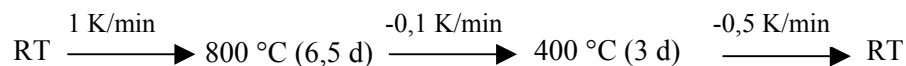
Tabelle 3.76: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von Rb_2TaCl_6

Rb_2TaCl_6 – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:		Winkel:	
Ta – Cl:	2,408(3) \AA	Cl-Ta-Cl :	90°
Rb – Cl:	3,565(1) \AA	Cl-Ta-Cl' :	180°
Cl – Cl:	3,405(1) \AA	Cl-Rb-Cl:	119,97(1)°

Tabelle 3.77: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb_2TaCl_6

Rb_2TaBr_6 - Darstellung und Strukturbestimmung

Es wurden Einkristalle der Verbindung Rb_2TaBr_6 durch Umsetzung einer Reaktionsmischung aus 0,1806 g (1,092 mmol) Rubidiumbromid, 0,2607 g (0,449 mmol) Tantalpentabromid und 0,8510 g (0,470 mmol) Tantal bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 800 °C erhalten. Das folgende Temperaturprogramm (N) wurde verwendet.



Aus dem Reaktionsprodukt wurde ein rautenförmiges, schwarzes Plättchen zur Strukturbestimmung präpariert und die Reflexintensitäten ermittelt. Rb_2TaBr_6 kristallisiert mit der Gitterkonstante $a = 10,6203(12) \text{ \AA}$. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind den Tabellen 3.78 bis 3.81 zu entnehmen.

Rb₂TaBr₆ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	rautenförmiges Plättchen
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,4 x 0,25 x 0,1 cm ³
relative Molmasse:	831,4 g/mol
Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten:	a = 10,6203(12) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	1197,87 Å ³
Röntgendichte:	4,61 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Messbereich (2θ):	7 - 65°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	100 Aufnahmen à 2 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	8,82
gemessene Reflexe:	4314 (davon berücksichtigt: 4314)
unabhängige Reflexe:	149 (davon 128 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1634(σ = 0,0377)
Schwächungskoeffizient:	37,20 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000000
max. / min. Transmission:	0,0634; 0,0085
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 2,20 e ⁻ /Å ³ ; - 0,97 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,34 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0688·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	7
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0460 (128 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1168

Tabelle 3.78: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Rb₂TaBr₆

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Rb	8c	1/4	1/4	1/4	0,0628(9)	1
Ta	4a	0	0	0	0,0436(6)	1
Br	24e	0	0	0,2417(2)	0,0566(7)	1

Tabelle 3.79: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von Rb_2TaBr_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	0,0628(9)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Ta	0,0436(6)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Br	0,0656(9)	U_{11}	0,0385(7)	0	0	0

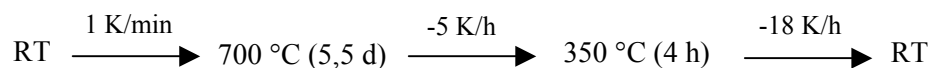
Tabelle 3.80: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von Rb_2TaBr_6

Rb_2TaBr_6 – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:		Winkel:	
Ta – Br:	2,567(2) \AA	Br-Ta-Br :	90°
Rb – Br:	3,7559(4) \AA	Br-Ta-Br' :	180°
Br - Br:	3,631(1) \AA	Br-Rb-Br:	119,98(1)°

Tabelle 3.81: Ausgewählte Abstände und Winkel im Rb_2TaBr_6

Cs_2TaCl_6 - Darstellung und Strukturbestimmung

Einkristalle der Verbindung Cs_2TaCl_6 bildeten sich bei der Umsetzung von 0,2340 g (1,390 mmol) Cäsiumchlorid und 0,0674 g (0,372 mmol) Tantal mit 0,1994 g (0,557 mmol) Tantalpentachlorid bei einer Maximaltemperatur von 700 °C. Die Mischung wurde in einer Quarzglasampulle unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N) zur Reaktion gebracht.



Aus dem Reaktionsprodukt wurde ein unregelmäßiges, schwarzes Polyeder präpariert und mit einem Vierkreisdiffraktometer ein Datensatz aufgenommen. Cs_2TaCl_6 kristallisiert mit der Gitterkonstanten $a = 10,327(3) \text{ \AA}$. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind Tabelle 3.82 bis 3.85 zu entnehmen.

Cs₂TaCl₆ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,4 x 0,3 x 0,25 cm ³
relative Molmasse:	659,47 g/mol
Kristallsystem:	kubisch
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstanten:	a = 10,327(3) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	1101,25 Å ³
Röntgendichte:	3,98 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (P4); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-1 ≤ h ≤ 16, -1 ≤ k ≤ 16, -1 ≤ l ≤ 16
Messbereich (2θ):	6 - 70°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	Ω / 2θ
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	35,72
gemessene Reflexe:	888 (davon berücksichtigt: 885)
unabhängige Reflexe:	161 (davon 142 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	empirisch; ϕ-Scan
Interner Standard:	0,0844 (σ = 0,0413)
Schwächungskoeffizient:	17,88 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000885
max. / min. Transmission:	0,286; 0,225
Strukturlösung:	bekanntes Strukturmodell als Startmodell
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 1,36 e ⁻ /Å ³ ; - 1,12 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,18 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0159·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	7
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0283 (142 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,0580

Tabelle 3.82: Einzelheiten der Strukturbestimmung von Cs₂TaCl₆

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Cs	8c	1/4	1/4	1/4	0,0337(3)	1
Ta	4a	0	0	0	0,0270(3)	1
Cl	24e	0	0	0,2330(2)	0,0338(4)	1

Tabelle 3.83: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von Cs₂TaCl₆

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	0,0337(3)	U ₁₁	U ₁₁	0	0	0
Ta	0,0270(3)	U ₁₁	U ₁₁	0	0	0
Cl	0,0379(6)	U ₁₁	0,0265(8)	0	0	0

Tabelle 3.84: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von Cs₂TaCl₆

Cs ₂ TaCl ₆ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:		Winkel:	
Ta – Cl:	2,406(2) Å	Cl-Ta-Cl:	90°
Cs – Cl:	3,655(1) Å	Cl-Ta-Cl':	180°
Cl – Cl:	3,402(1) Å	Cl-Cs-Cl:	119,92(1)°

Tabelle 3.85: Ausgewählte Abstände und Winkel im Cs₂TaCl₆

3.1.3.6 Physikalische Untersuchungen

Um physikalische Messungen durchführen zu können, ist es erforderlich, phasenreine Proben der jeweiligen Verbindung in ausreichender Menge zu synthetisieren. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, von den meisten Enneahalogenodimetallaten des Titans, Vanadiums und Chroms mit den Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium sowie den Halogenen Chlor, Brom und Iod Proben von ausreichender Reinheit und Menge zu erhalten. Somit konnten Untersuchungen an diesen Substanzen durchgeführt und diese miteinander sowie mit der Literatur verglichen werden. Des Weiteren wurden diese zur Ergänzung der Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchungen herangezogen.

3.1.3.6.1 Schwingungsspektroskopie

Um mit Hilfe der IR-Spektroskopie Aussagen über die Metall-Metall-Wechselwirkungen machen zu können, wäre es wünschenswert, die M-M-Schwingung direkt im Spektrum beobachten zu können. Dies ist allerdings schwierig, da sowohl bei den Systemen mit bindendem als auch mit nichtbindendem Charakter die M-M-Abstände größer sind als die M-X-Abstände. Daraus ergibt sich, dass auch bei den Verbindungen mit bindenden Wechselwirkungen die Metall-Metall-Schwingung nur als Teil einer (M-X_b-M)-Deformationsbande im Schwingungsspektrum zu sehen und keine isolierte Valenzbande für diese vorhanden ist. Außerdem führt selbst bei Systemen mit attraktiven Wechselwirkungen die vergleichsweise geringe M-M-Bindungsenergie dazu, dass eine starke Abhängigkeit der Frequenzen von der jeweiligen Halogenmatrix beobachtet wird. Aufgrund dieser Tatsache werden in den Systemen mit repulsiven Wechselwirkungen vergleichbare Spektren wie in bindenden erwartet. Um eine zuverlässige Aussage über die Stärke der M-M-Wechselwirkungen zu erhalten, ist es erforderlich, eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten auf Basis einer Normalkoordinatenanalyse durchzuführen^[1]. So ist z.B. beim Cs₄Mo₂Cl₈, bei dem die beiden Molybdänatome quadratisch antiprismatisch vom Chlor umgeben sind, die Schwingung der Molybdän-Molybdän-Bindung nur im Ramanspektrum bei 340,4 cm⁻¹ zu erkennen^[165].

In der Literatur wurden bereits schwingungsspektroskopische Messungen an Enneahalogenodimetallaten einiger bindender und nichtbindender Systeme der Übergangsmetalle Ti, V, Cr, Mo, W, Ru, Ir, Rh beschrieben^[104, 105, 116, 160-164, 12, 15, 77]. Dabei

beschäftigen sich die meisten Untersuchungen mit den Chloriden, da diese präparativ leichter zugänglich sind als die Verbindungen der schwereren Homologen.

Theorie

Im Folgenden wird ein Erwartungsspektrum für die isolierte M_2X_9 -Einheit aufgestellt, deren Punktsymmetrie D_{3h} entspricht. Im Spektrum werden entsprechend der Gruppentheorie 27 interne Normalschwingungen erwartet, die bei Berücksichtigung der Entartung zu 18 Schwingungen zusammengefasst werden ^[105, 116].

$$\Gamma_{vib} = 4A_1' + A_1'' + A_2' + 3A_2'' + 5E' + 4E''$$

Von diesen Schwingungen sind lediglich die der Rassen E' und A_2'' infrarotaktiv. Ramanaktivität besitzen A_1' , E' sowie E'' . Somit ergibt sich für das Erwartungsspektrum ein Satz von 13 raman- und 8 infrarotaktiven internen Schwingungen.

Das Infrarotspektrum setzt sich dabei aus jeweils zwei Banden der $(M-X_t)$ - und $(M-X_b)$ -Valenzschwingungen und vier $(X-M-X)$ -Deformationsschwingungen wie folgt zusammen:

2	$(M-X_t)$ - Valenzschwingungen	1x A_2''	und	1x E'
2	$(M-X_b)$ -Valenzschwingungen	1x A_2''	und	1x E'
3	(X_b-M-X_t) -Deformationsschwingungen	1x A_2''	und	2x E'
1	(X_b-M-X_b) -Deformationsschwingungen			1x E'

Die ramanaktiven Schwingungen gliedern sich in jeweils drei (M-X_t)- und (M-X_b)-Valenzschwingungen sowie sieben (X-M-X)-Deformationsschwingungen wie folgt auf^[77]:

3	(M-X _t)-Valenzschwingungen	1x A ₁ ' ,	1x E' und	1x E''
3	(M-X _b)-Valenzschwingungen	1x A ₁ ' ,	1x E' und	1x E''
5	(X _b -M-X _t)-Deformationsschwingungen	1x A ₁ ' ,	2x E' und	2x E''
2	(X _b -M-X _b)-Deformationsschwingungen	1x A ₁ ' und	1x E'	

Beim Cs₃Cr₂Cl₉-Strukturtyp der Raumgruppe *P6₃/mmc* ergibt sich die Zellsymmetrie D_{6h} (Lauegruppe 6/*mmm*). Dabei wird durch Korrelationskopplung eine Aufspaltung der Normalschwingungen in u und g erhalten. Dieses kommt in den Spektren lediglich bei den Schwingungen der Rasse E' zum Ausdruck, da bei dieser sowohl IR- als auch Ramanaktivität vorliegt^[160].

In der niedriger symmetrischen Raumgruppe *P6₃/m*, die zum Beispiel beim K₃Ti₂Cl₉ verwirklicht wird, liegt die Zellsymmetrie C_{6h} (Lauegruppe 6/*m*) vor. Obwohl die Doppeloktaedereinheit bei der Symmetrierniedrigung unverändert bleibt, ist aufgrund der fehlenden zweizähligen Achsen in dieser Raumgruppe die Punktsymmetrie hier auf C_{3h} reduziert. Die 27 internen Normalschwingungen verteilen sich in der Punktgruppe C_{3h} wie folgt auf die verschiedenen Rassen:

$$\Gamma_{vib} = 5A' + 4A'' + 5E' + 4E''$$

Zur Vereinfachung wird diese Tatsache bei der Darstellung der Korrelationskopplung in Abbildung 3.20 vernachlässigt.


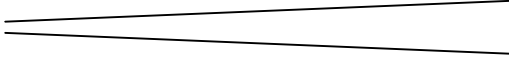


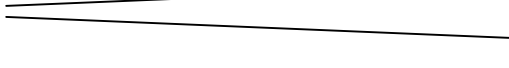

freies Ion	Kristall	
	D_{3h}	$C_{6h} (P6_3/m) \quad D_{6h} (P6_3/mmc)$
$4A_1' (R)$		$4A_g (R) \quad 4B_{2u}$
A_1''		$B_g \quad A_u (IR)$
A_2'		$A_g (R) \quad B_u$
$3A_2'' (IR)$		$3B_g \quad 3A_u (IR)$
$5E' (R, IR)$		$5E_{2g} (R) \quad 5E_{1u} (IR)$
$4E'' (R)$		$4E_{1g} (R) \quad 4E_{2u}$

Abbildung 3.20: Aufspaltung der Normalschwingungen durch Korrelationskopplung der M_2X_9 -Baugruppen in den Raumgruppen $P6_3/m$ und $P6_3/mmc$; (R) = Raman-aktiv; (IR) = IR-aktiv

Experimentelle Ergebnisse

Für die Auswertung der gemessenen Infrarotspektren ist es erforderlich, die vorliegenden Banden den entsprechenden Schwingungsrassen zuzuordnen. Dazu wurden zunächst die Spektren von $K_3Cr_2Cl_9$, $Rb_3Cr_2Cl_9$ und $Cs_3Cr_2Cl_9$ mit Werten aus der Literatur^[104] verglichen und die jeweiligen Banden den entsprechenden Rassen zugeordnet. In Tabelle 3.86 sind die der Literatur entnommenen Werte denen der vorgenommenen Messungen gegenübergestellt. Dabei gibt es für alle drei Spektren eine sehr gute Übereinstimmung der Lage der Banden. Eine Ausnahme stellt eine Bande bei 330 cm^{-1} im gemessenen Spektrum des $K_3Cr_2Cl_9$ dar, die weder in der Literatur erwähnt wird, noch bei den gemessenen Spektren von $Rb_3Cr_2Cl_9$ und $Cs_3Cr_2Cl_9$ eine äquivalente Bande aufweist. Es war somit nicht möglich dieser eine Rasse zuzuordnen, so dass sie in der folgenden Tabelle nicht aufgenommen wurde.

A₃Cr₂Cl₉						
Rasse	A = K		A = Rb		A = Cs	
	Literatur	diese Arbeit	Literatur	diese Arbeit	Literatur	diese Arbeit
E_{1u}	369	367	364	364	346	359
A_{2u}	361	356	355	350	340	341
A_{2u}	266	268	263	263	256	260
E_{1u}	242	244	237	239	232	234
E_{1u}	195	196	195	196	190	198
A_{2u}	186	191	185	186	184	184
E_{1u}						
E_{1u}						

Tabelle 3.86: Gegenüberstellung der beobachteten IR-Schwingungsbanden der A₃Cr₂Cl₉-Verbindungen in der Literatur und bei eigenen Messungen; Wellenzahlen in cm⁻¹

Aufgrund der Isotypie der Verbindungen liegen bei deren Spektren große Ähnlichkeiten vor. Dadurch war es möglich, auch bei den anderen Spektren der untersuchten Enneahalogenodimetallate die Banden den entsprechenden Schwingungsrasen zuzuordnen (Tabellen 3.87 bis 3.89). Mit Ausnahme der Deformationsschwingungen sind die unterschiedlichen Banden der einzelnen Schwingungen in der Regel gut aufgelöst.

Bei den A₃M₂X₉-Verbindungen des Titans kristallisieren, im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Enneahalogenodimetallaten, K₃Ti₂Cl₉ sowie K₃Ti₂Br₉ in der niedriger symmetrischen Raumgruppe *P*_{6₃/m, in der die Zellsymmetrie C_{6h} vorliegt. Bei dieser Symmetrie liegt in der Rasse A_u eine Schwingung mehr vor als bei der höher symmetrischen der Rasse A_{2u}. Diese zusätzliche Schwingung ist im Spektrum anhand einer Schulter zu erkennen, die sich aus der Aufspaltung der einen (M-Cl_t)-Valenzschwingung ergibt^[105] (Abbildung 3.21 unten).}

	$A_3Ti_2Cl_9$			$A_3Ti_2Br_9$			$A_3Ti_2I_9$	
Rasse	A = K*	A = Rb	A = Cs	A = K*	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
E_{1u}	361	358	352	273	276	275	221 breit	217
A_{2u}		343	335		267	264		210
A_u	345/327			268/260				
A_{2u}		255	252					
A_u	258			190				
E_{1u}	235	230	220	167	167	164		
E_{1u}	193	189	189					
A_{2u}		176	175					
A_u	177							
E_{1u}								
E_{1u}	142	139	137					

Tabelle 3.87: Zuordnung der IR-Banden der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Titanverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1} ;
* Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$

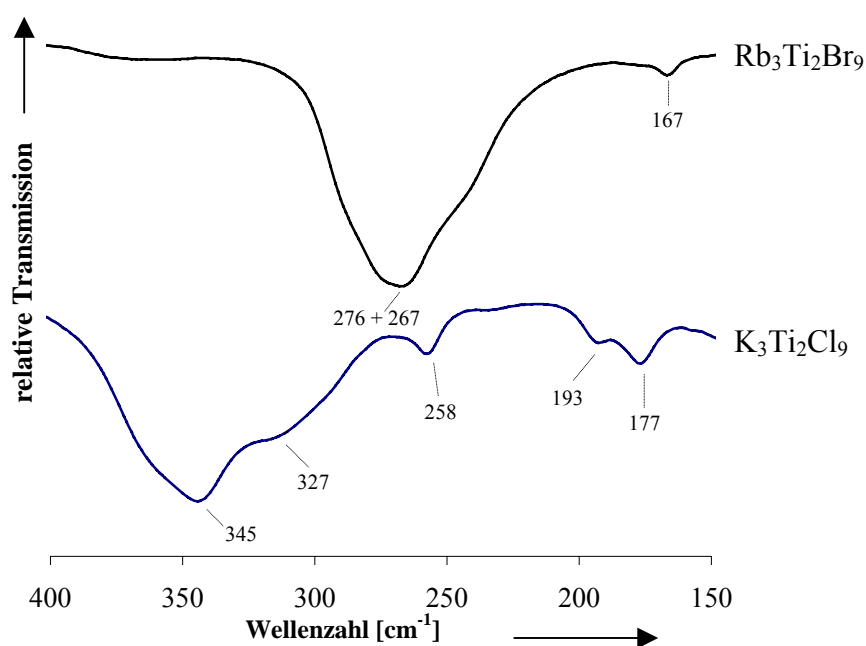


Abbildung 3.21: Vergleich der IR-Spektren von $K_3Ti_2Cl_9$ ($P6_3/m$) und $Rb_3Ti_2Br_9$ ($P6_3/mmc$)

	$A_3V_2Cl_9$			$A_3V_2Br_9$			$A_3V_2I_9$	
Rasse	A = K	A = Rb	A = Cs	A = K	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
E_{1u}	359	351	345	262	264	265	217	213
A_{2u}	315	312	314	240	248	250		
A_{2u}	251	250	254	197	194	185		
E_{1u}	237	232	220	170	168	164		
E_{1u}	203	192	190		137			
A_{2u}	189	180	178					
E_{1u}								
E_{1u}	(132)							

Tabelle 3.88: Zuordnung der IR-Banden der in dieser Arbeit untersuchten Vanadiumverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1}

	$A_3Cr_2Cl_9$			$A_3Cr_2Br_9$			$A_3Cr_2I_9$	
Rasse	A = K	A = Rb	A = Cs	A = K	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
E_{1u}	356	364	359	278	277	286	237	235
A_{2u}	330	350	341	265	263	273	226	223
A_{2u}	268	263	260	172	169	166		
E_{1u}	244	239	234	160	160			
E_{1u}	196	196	198		148			
A_{2u}	191	186	184		141			
E_{1u}								
E_{1u}								

Tabelle 3.89: Zuordnung der IR-Banden der in dieser Arbeit untersuchten Chromverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1}

Bei Vergleich der einzelnen Spektren fällt auf, dass die Alkali- und die Übergangsmetalle nur einen geringen Einfluss auf die Energie der einzelnen Schwingungen haben. Der Grund hierfür sind die in der Struktur weitgehend isoliert vorliegenden M_2X_9 -Einheiten. Die Halogenatome hingegen haben einen deutlich erkennbaren Einfluss auf die Frequenzen der Schwingungen, da sie aufgrund ihrer zunehmenden Radien und vor allem der Massen entlang der Homologenreihe deutliche Veränderungen innerhalb der Struktur bewirken. Mit zunehmendem Radius des Halogens wird der Abstand zwischen den einzelnen Atomen größer und die Bindung schwächer, wodurch auch die Frequenz der Schwingung kleiner wird. Der vorherrschende Grund für die Abnahme der Schwingungsfrequenz ist allerdings in der zunehmenden Massen der Halogene zum jeweils nächst höheren Homologen zu sehen. Aus Abbildung 3.22 ist zu erkennen, dass die Frequenzen vom Chlor über das Brom zum Iod hin deutlich abnehmen.

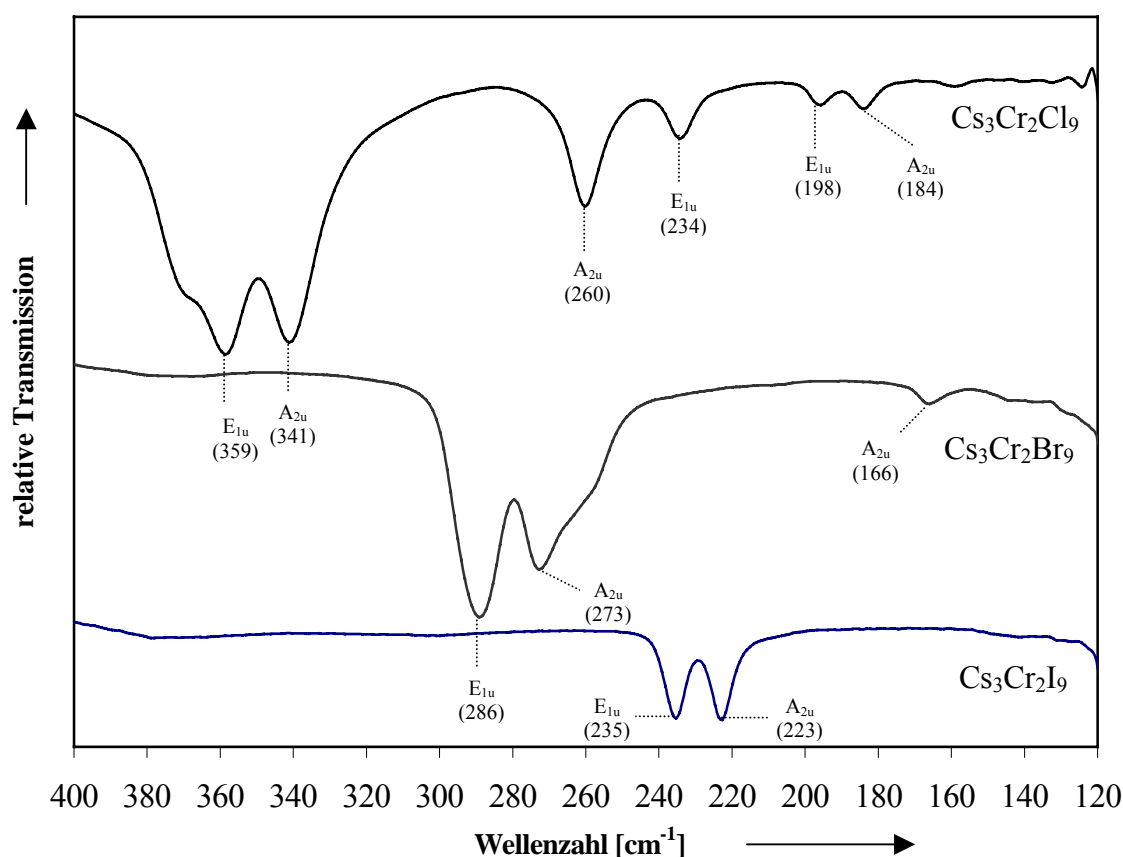


Abbildung 3.22: IR-Spektren von Cs₃Cr₂Cl₉, Cs₃Cr₂Br₉ und Cs₃Cr₂I₉

Ebenso wie bei der Auswertung der gemessenen Infrarotspektren war es auch bei den Raman-Messungen möglich, die erhaltenen Spektren untereinander und mit Literaturwerten zu vergleichen sowie die vorliegenden Banden den entsprechenden Schwingungsrassen zuzuordnen. Dazu wurden sowohl Raman- als auch IR-Spektren herangezogen^[160, 77, 91].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden von vier A₃M₂X₉-Verbindungen des Übergangsmetalls Vanadium Ramanspektren aufgenommen und die beobachteten Banden den dazugehörigen Schwingungsrassen zugeordnet (Tabelle 3.90). In Abbildung 3.23 ist das Ramanspektrum von Cs₃V₂I₉ dargestellt. Die Bande bei 85 cm⁻¹ ist gerätebedingt.

	$A_3V_2Br_9$		$A_3V_2I_9$	
Rasse	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
A_{1g}			232	228
E_{2g}			210	
E_{1g}	216	211	170	168
A_{1g}	204	199	141	140
E_{2g}	177	171	127	124
E_{1g}	160	157	95	94
A_{1g}		148	73	71
E_{2g}	140	140		
E_{2g}	122	118		
E_{1g}	97	87		
A_{1g}		71		
E_{1g}				
E_{2g}				

Tabelle 3.90: Zuordnung der Raman-Banden der in dieser Arbeit untersuchten Vanadiumverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1}

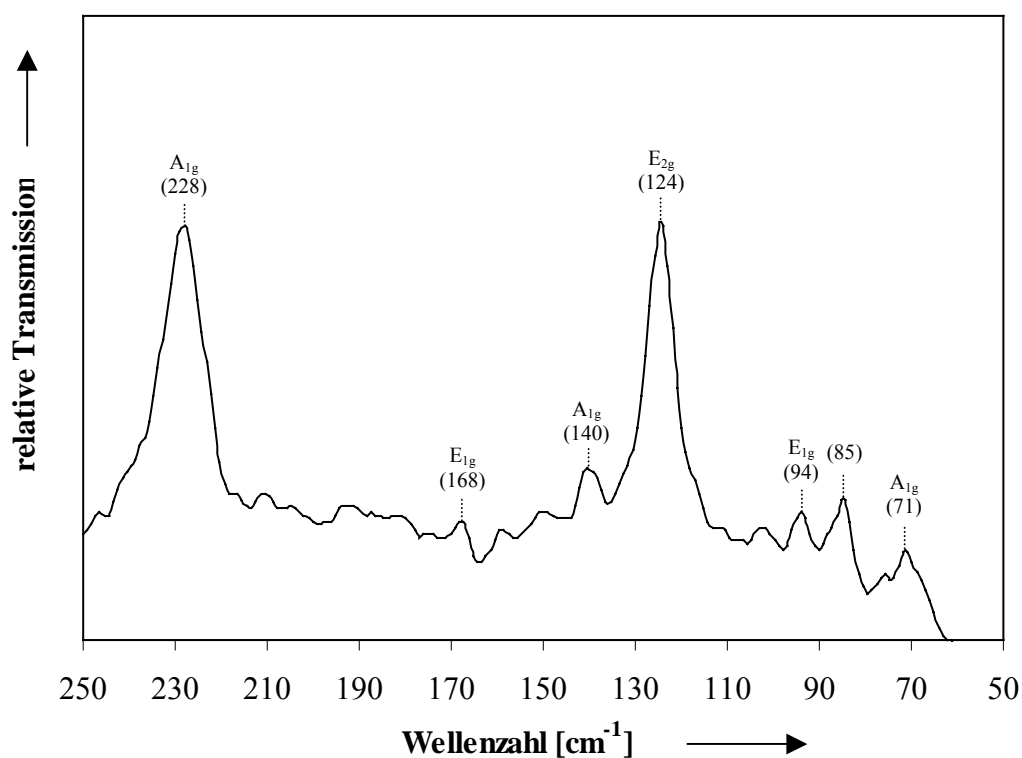


Abbildung 3.23 Ramanspektrum von $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$

Berechnete Erwartungsspektren und Diskussion

Mit Hilfe des Programms HyperChem 7.0 (Kapitel 2.1) wurden Rechnungen für isolierte $V_2Cl_9^{3-}$ - und $Cr_2Cl_9^{3-}$ -Ionen durchgeführt. Dazu wurde der räumliche Aufbau der Doppeloktaedereinheit vorgegeben. Da das Programm zur Berechnung von Molekülen ausgelegt ist, wurde die Doppeloktaedereinheit dabei als dreifach negativ geladenes Komplexanion betrachtet. Als Ergebnis der Rechnung wurden die für das Doppeloktaeder erwarteten 27 Normalschwingungen mit zugehöriger Rasse sowie Wellenzahl erhalten. Des Weiteren konnten mit Hilfe des Programms Kraftkonstanten errechnet werden.

Den Tabellen 3.91 und 3.92 sind in den ersten beiden Spalten die Wellenzahlen (ν_{th}) der acht errechneten infrarotaktiven Schwingungen mit den dazugehörigen Rassen zu entnehmen. In den Spalten vier, sechs und acht werden die experimentell ermittelten Wellenzahlen (ν_{exp}) der jeweiligen Cäsium-, Rubidium- und Kaliumverbindung angegeben. In den übrigen Spalten sind die theoretischen Werte der Größenordnung der gemessenen Werte angepasst, indem die Wellenzahl der ersten Schwingung der Rasse A_2'' durch den entsprechenden theoretischen Wert geteilt wird. Mit dem so erhaltenen Faktor werden die anderen Wellenzahlen multipliziert. So werden die angepassten theoretischen Wellenzahlen ($\nu_{th, ad}$) erhalten, die mit den gemessenen im Wellenzahlenbereich größer 200 cm^{-1} recht gut übereinstimmen. Die darunter liegenden zeigen jedoch deutliche Abweichungen, da in diesem Wellenzahlenbereich der Einfluss des Kristallgitters deutlich wird.

$Cr_2Cl_9^{3-}$	ν_{th}	$\nu_{th, ad} (Cs^+)$	$\nu_{exp} (Cs^+)$	$\nu_{th, ad} (Rb^+)$	$\nu_{exp} (Rb^+)$	$\nu_{th, ad} (K^+)$	$\nu_{exp} (K^+)$
E'	484	361	359	371	364	350	356
A_2''	457	341	341	350	350	330	330
A_2''	352	262	260	269	263	254	268
E'	307	229	234	235	239	221	244
E'	189	141	198	145	196	137	196
A_2''	158	118	184	121	186	114	191
E'	128	95		98		92	
E'	70	52		54		51	

Tabelle 3.91: Vergleich der errechneten und gemessenen Wellenzahlen der Cr_2Cl_9 -Baueinheit

$V_2Cl_9^{3-}$	ν_{th}	$\nu_{th, ad} (Cs^+)$	$\nu_{exp} (Cs^+)$	$\nu_{th, ad} (Rb^+)$	$\nu_{exp} (Rb^+)$	$\nu_{th, ad} (K^+)$	$\nu_{exp} (K^+)$
E'	445	342	345	340	351	343	359
A_2''	408	314	314	312	312	315	315
A_2''	323	248	254	247	250	249	251
E'	263	202	220	201	232	203	237
E'	172	132	190	131	192	133	203
A_2''	139	107	178	106	180	107	189
E'	114	88		87		88	
E'	57	44		43		44	132

Tabelle 3.92: Vergleich der errechneten und gemessenen Wellenzahlen der V_2Cl_9 -Baueinheit

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die IR- und Ramanspektroskopie ebenfalls geeignete Methoden zur Charakterisierung der Enneahalogenodimetallate sind. Die gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den der Literatur entnommenen Werten. Auch die Banden bislang nicht IR- oder ramanspektroskopisch untersuchter Verbindungen konnten durch Literaturvergleich in den meisten Fällen zweifelsfrei zugeordnet werden. Zudem hat man mit der Gruppentheorie und entsprechender Software Werkzeuge an der Hand, mit deren Hilfe es möglich ist, die aufgenommenen IR-Spektren mit theoretisch berechneten zu vergleichen.

Da in den untersuchten Systemen die M-M-Valenzschwingungen nicht als isolierte Absorptionsbanden zu beobachten sind, sind konkrete Aussagen über Art und Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkung aus IR-spektroskopischen Untersuchungen in der Regel allerdings nicht möglich.

Ein Vergleich der IR-Spektren der nichtbindenden Systeme der in dieser Arbeit untersuchten $A_3M_2X_9$ -Verbindungen mit den bindenden von H. Hillebrecht^[1] (Tabelle 3.93) zeigen vergleichbare Ergebnisse. Generell sind die Wellenzahlen der Molybdän- und Ruthenium-Verbindungen aufgrund ihrer höheren Masse kleiner als die der anderen Verbindungen. Dabei ist zu beobachten, dass die Unterschiede mit zunehmendem Radius des Halogenatoms geringer werden. Außerdem nehmen die Differenzen zu kleineren Wellenzahlen hin ab.

	Cs₃Mo₂X₉			Cs₃Ru₂Br₉		
Rasse	X = Cl	X = Br	X = I	X = Cl	X = Br	X = I
E_{1u}	333	253	206	339	260	214
A_{2u}	320	232	189	326	238	196
A_{2u}	276	220				155
E_{1u}	240	170	140	262	175	147
E_{1u}	176	113	88	184	121	103
A_{2u}	166		75	166		
E_{1u}	152	100		109	73	64
E_{1u}	95	85				57

Tabelle 3.93: Zuordnung der IR-Banden der von H. Hillebrecht untersuchten Verbindungen; Wellenzahlen in cm⁻¹

3.1.3.6.2 UV-Vis-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der Substanzen wurden von diesen UV-Vis-Spektren aufgenommen sowie mit den dort erhaltenen Daten Berechnungen mit der Software AOMX^[8] durchgeführt. Bei der Wechselwirkung einer Probe mit Strahlung im ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich werden Elektronenübergänge angeregt. Dabei handelt es sich bei den gemessenen Enneahalogenodimetallaten um d-d-Übergänge des jeweiligen Übergangsmetalls.

Theorie

Da die Koordinationssphäre des Übergangsmetalls in den Enneahalogenodimetallaten von sechs Halogenatomen in Form eines Oktaeders gebildet wird, kann als erste grobe Näherung für die elektronische Struktur die entsprechende Ligandenfeldaufspaltung verwendet werden. Dabei spalten die im freien Ion energetisch entarteten fünf d-Zustände in einen auf der Energieskala tieferliegenden t_{2g}- und einen höherliegenden e_g-Satz auf. Die entsprechend der Geometrie des Doppeloktaeders zusätzlich zu erwartende Aufspaltung aufgrund von Metall-Metall-Wechselwirkungen ist in Abbildung 3.24 schematisch dargestellt.

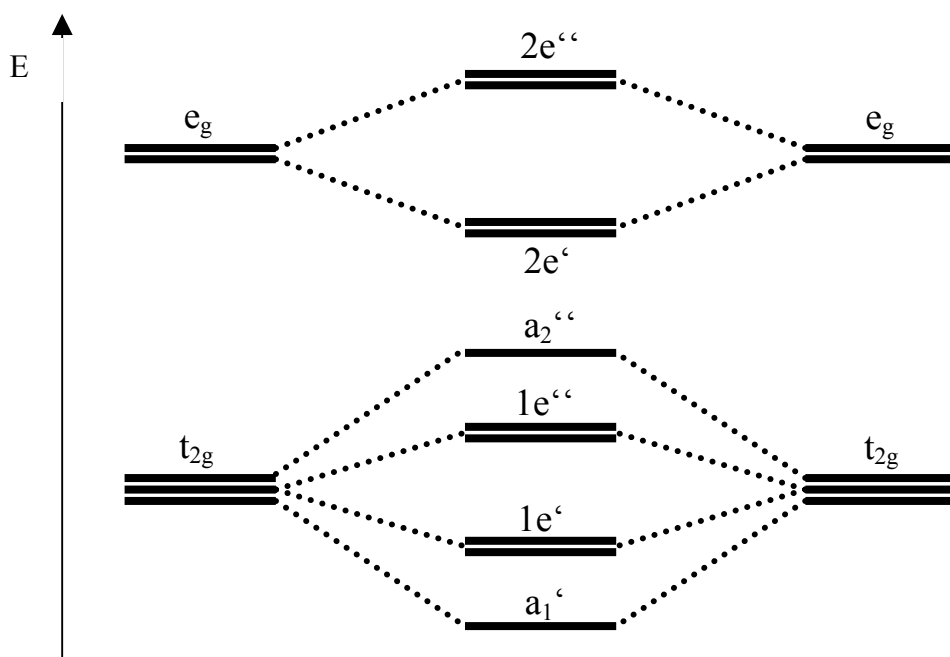


Abbildung 3.24: Vereinfachtes MO-Diagramm des d-Orbital-Satzes eines flächenverknüpften M_2X_9 -Doppeloktaeders

Die tatsächlichen Verhältnisse in Mehrelektronensystemen werden allerdings durch die bislang nicht berücksichtigten Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sowie die mögliche Kopplung von Spin- und Bahnmomenten verkompliziert.

Mit der erweiterten Ligandenfeldtheorie^[164] ist es möglich, diese zusätzlichen Effekte zu erfassen. So können für verschiedene Übergangsmetallionen unter Berücksichtigung des Racah-Parameters B (Elektronen-Wechselwirkungs-Parameter) Darstellungen erhalten werden, die die Abhängigkeit der Energie der verschiedenen elektronischen Terme von der Ligandenfeldaufspaltung ($\Delta_O = 10 Dq$) wiedergeben (Tanabe-Sugano-Diagramme, Abbildung 3.25). Die aus Messungen erhaltenen Werte für die verschiedenen Absorptionen können mit den aus den entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagrammen entnommenen korreliert werden.

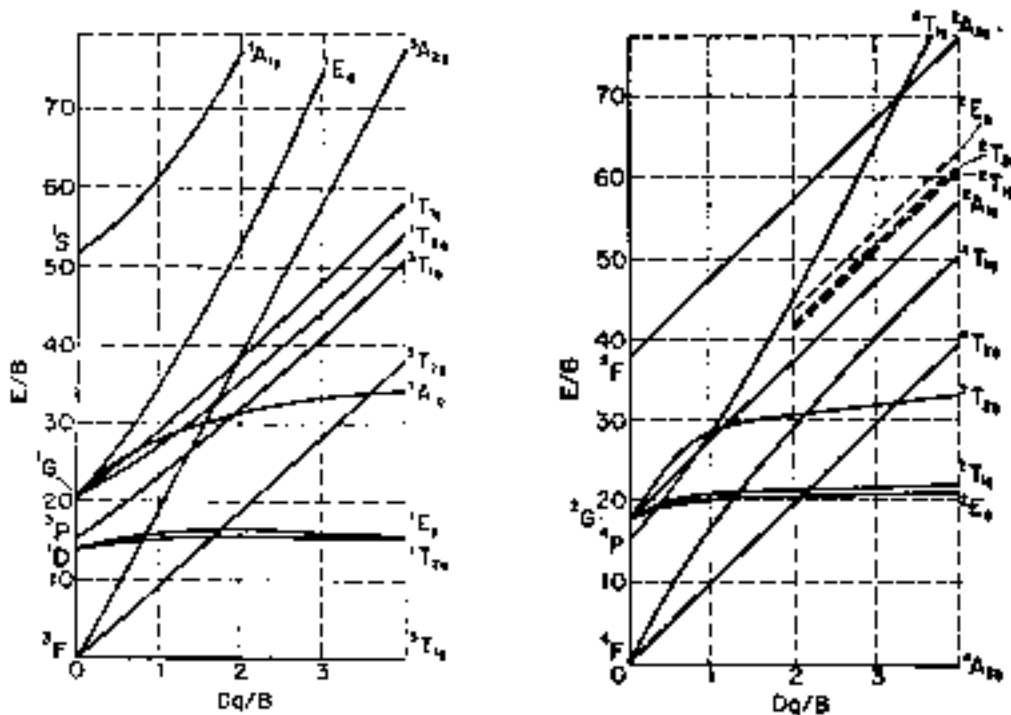
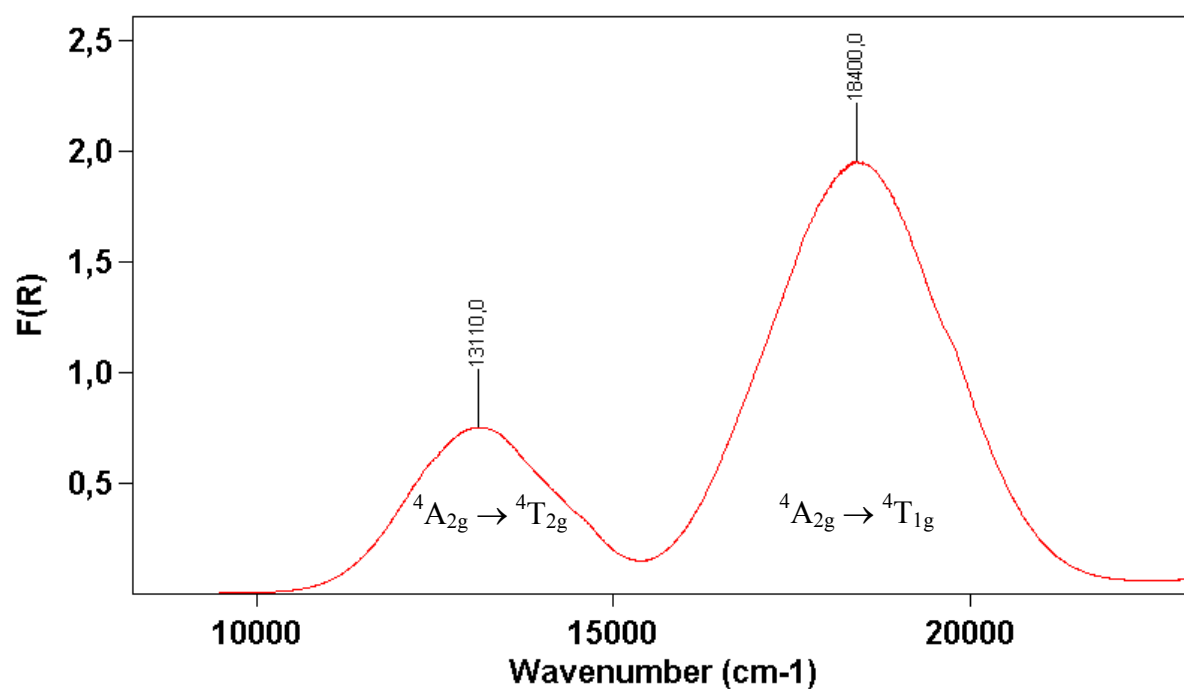


Abbildung 3.25: Tanabe-Sugano-Diagramme von V^{3+} (links) und Cr^{3+} (rechts)

Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die dargestellten $A_3M_2X_9$ -Verbindungen von Titan, Vanadium und Chrom UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden aus den aufgenommenen Spektren zunächst die Wellenzahlen der Absorptionen entnommen und dem Programm AMOX^[8] als Startwerte eingegeben. Mit Hilfe weiterer programmspezifischer Parameter berechnet AMOX angepasste Werte für die eingegebenen Übergänge, die Energie des im Spektrum nicht sichtbaren Zweielektronenübergangs sowie Werte für B und 10 Dq.

Abbildung 3.26 zeigt exemplarisch das UV-Vis-Spektrum des $K_3Cr_2Cl_9$. Den Tabellen 3.94 bis 3.96 sind die aus den Messungen erhaltenen und die berechneten Daten zu entnehmen. Bei den Titanverbindungen konnten keine AMOX-Rechnungen durchgeführt werden, da in d^1 -Systemen nur ein Übergang (${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) beobachtet wird. Im d^2 -System der Vanadium-Verbindung sowie auch beim d^3 -System der Chromverbindung können anhand der zwei Übergänge (${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$) Berechnungen durchgeführt werden.

Abbildung 3.26: UV-Vis-Spektrum von $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$

	$\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$			$\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$			$\text{A}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$
Rasse	A = K	A = Rb	A = Cs	A = K	A = Rb	A = Cs	A = Cs
${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$	14580	14350	13230	11860	11490	11410	12470

Tabelle 3.94: Mittels UV-Vis-Spektroskopie experimentell ermittelte Elektronenübergänge der in dieser Arbeit untersuchten Titanverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1}

	$\text{A}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$			$\text{A}_3\text{V}_2\text{Br}_9$			$\text{A}_3\text{V}_2\text{I}_9$	
Rasse	A = K	A = Rb	A = Cs	A = K	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	11550	11470	11380	10640	10330	10100	11720	11570
${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$	18470	18230	17790	16900	16000	15900	17060	16800
${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$	24125	23948	23732	22214	21528	21073	24312	23997
$10\text{ Dq} [\text{cm}^{-1}]$	12575	12478	12351	11574	11198	10973	12592	12427
B	530	518	492	480	436	445	414	406
Dq / B	2,37	2,41	2,51	2,41	2,57	2,47	3,04	3,06

Tabelle 3.95: Mittels UV-Vis-Spektroskopie experimentell ermittelte Elektronenübergänge sowie die daraus berechneten Daten der in dieser Arbeit untersuchten Vanadiumverbindungen; Wellenzahlen in cm^{-1}

	A₃Cr₂Cl₉			A₃Cr₂Br₉			A₃Cr₂I₉	
Rasse	A = K	A = Rb	A = Cs	A = K	A = Rb	A = Cs	A = Rb	A = Cs
⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}	13110	12940	12670	12560	12270	12060	11350	11340
⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}	18400	18210	17980	16980	16890	16590	16900	16800
⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}	28888	28564	28128	27093	26722	26255	26269	26108
10 Dq [cm⁻¹]	13110	12940	12670	12560	12270	12060	11350	11340
B	531	530	540	426	453	444	608	593
Dq / B	2,47	2,44	2,35	2,95	2,71	2,71	1,87	1,91

Tabelle 3.96: Mittels UV-Vis-Spektroskopie experimentell ermittelte Elektronenübergänge sowie die daraus berechneten Daten der in dieser Arbeit untersuchten Chromverbindungen; Wellenzahlen in cm⁻¹

Die in den gemessenen Spektren beobachteten Absorptionen konnten mit Hilfe des Programms AOMX den erwarteten elektronischen Übergängen zugeordnet werden. Auch liegen die experimentell bestimmten Energiedifferenzen der Terme in der gleichen Größenordnung wie in den zugehörigen Tanabe-Sugano-Diagrammen.

Bei allen vermessenen Verbindungen kann tendenziell beobachtet werden, dass die Wellenzahlen sowohl bei den Alkalimetallen als auch bei den Halogeniden zu den höheren Homologen hin kleiner werden. Die gleiche Tendenz ist deshalb auch für die Werte von 10 Dq zu beobachten.

Weitere konkrete Rückschlüsse, insbesondere bezüglich des möglichen Vorhandenseins von Metall-Metall-Wechselwirkungen, sind mit den derzeit zur Verfügung stehenden Daten nicht zu erhalten.

4 Oxidhalogenide

Außer der Synthese der bereits beschriebenen Enneahalogenodimetallate gelang es im Rahmen dieser Arbeit, vom Niob ternäre sowie vom Wolfram quarternäre Oxidhalogenide in Form von Einkristallen darzustellen und anhand von röntgenographischen Strukturanalysen zu charakterisieren. Im System Niob-Sauerstoff-Iod konnten die zwei ternären Oxidhalogenide NbO_2I und NbOI_3 erhalten werden. Bei der Verbindung NbO_2I handelt es sich um einen neuen Strukturtyp, bei dem Niob die Koordinationszahl sieben hat (Kapitel 4.2.1). Die Struktur des NbOI_3 , welches erstmals anhand von Diffraktometerdaten charakterisiert werden konnte, ist ebenso wie die des NbOCl_3 aus Oktaederdoppelketten aufgebaut, deren relative Orientierung zueinander jedoch von der im NbOCl_3 abweicht (Kapitel 4.2.2). Des Weiteren war es möglich, zwei quarternäre Oxidhalogenide des Wolframs darzustellen. Bei diesen handelt es sich um die Verbindungen KWOI_4 und RbWOI_4 , deren Struktur wie der WOCl_4 -Typ (Kapitel 4.2.3) aus Oktaederketten aufgebaut ist.

4.1 Strukturtypen

In den folgenden Kapiteln wird ein Überblick über die Strukturen einiger Oxidhalogenide gegeben und deren Struktursystematik erläutert. Dabei ist allen vorgestellten Verbindungen das Strukturmotiv der oktaedrischen Koordination des Übergangsmetalls mit Sauerstoff und Halogen gemeinsam. Der Kondensationsgrad der Oktaeder bei den einzelnen Verbindungen nimmt dabei vom WOCl_4 zum FeOCl hin zu (Kapitel 4.1.6). Anhand der Strukturchemie der vorgestellten Verbindungen sollen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Oxidhalogenide beschrieben und in diese Systematik eingegliedert werden.

4.1.1 WOCl₄

Die Verbindung WOCl₄^[166] kristallisiert in der Raumgruppe *I4* mit den Gitterkonstanten $a = 8,480(10) \text{ \AA}$ und $c = 3,995(10) \text{ \AA}$. In dieser Struktur ist Wolfram oktaedrisch von zwei Sauerstoff- und vier Chloratomen umgeben. Das Chlor befindet sich dabei in einer Ebene, während der Sauerstoff die terminalen Positionen einnimmt. Die Oktaeder bilden miteinander Ketten, die über Sauerstoffatome spitzverknüpft sind. Daraus ergibt sich, dass die zwei Sauerstoffatome zu je zwei und die Chloratome nur zu einem Oktaeder gehören ($\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_{4/1} \equiv \text{WOCl}_4$). Die über Sauerstoffatome spitzverknüpfte Oktaederkette, wie sie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, bildet somit das zentrale Strukturmotiv. Die Ketten sind entlang der *c*-Achse parallel zueinander gepackt, wobei die jeweils benachbarten Ketten so gegeneinander verschoben sind, dass die Chloratome der einen Oktaederkette auf Höhe der Sauerstoffatome der benachbarten Ketten zu liegen kommen (Abbildung 4.1 unten rechts).

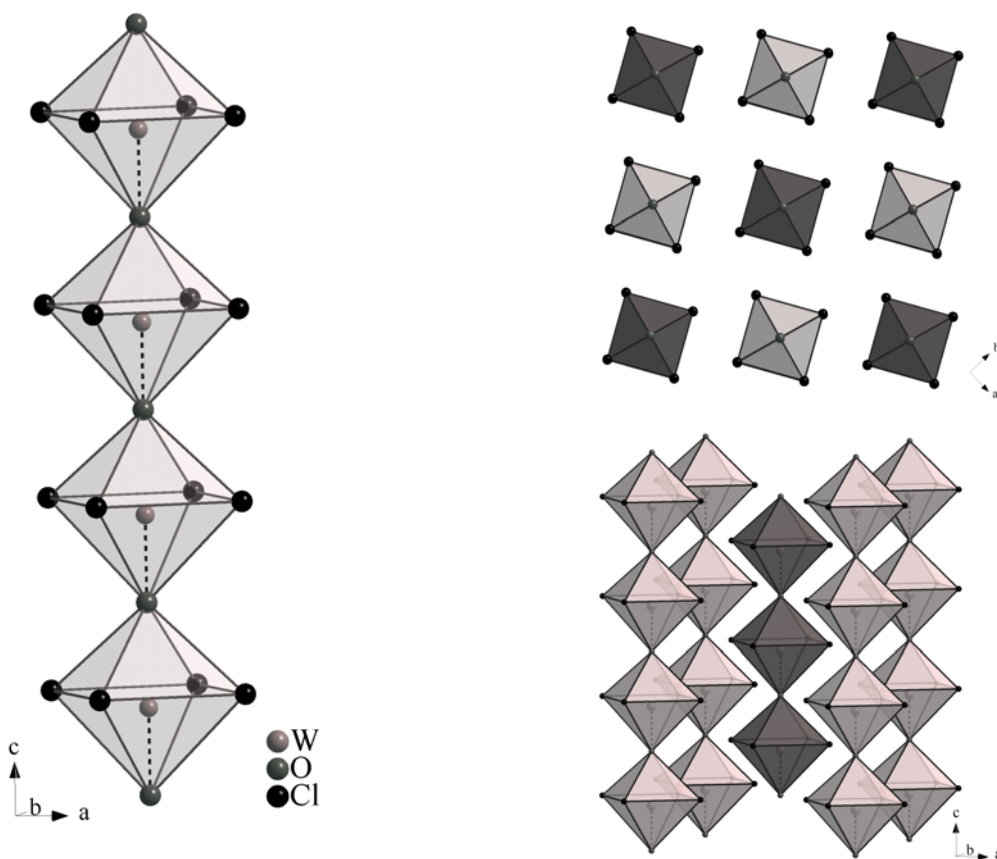


Abbildung 4.1: Über Sauerstoffatome spitzverknüpfte Oktaederkette im WOCl₄ (links); parallel zueinander angeordnete Oktaederketten in Blickrichtung entlang der *c*-Achse (rechts oben) bzw. senkrecht zur *c*-Achse (rechts unten)

4.1.2 NbOCl₃

NbOCl₃^[167] kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit den Gitterkonstanten $a = 10,87(1) \text{ \AA}$ und $c = 3,96(1) \text{ \AA}$. Niob ist in dieser Struktur ebenso wie das Wolfram im WOCl₄ oktaedrisch von vier Chloratomen in einer Ebene sowie zwei trans-ständigen Sauerstoffatomen umgeben. Entsprechend der Zusammensetzung sind die Oktaeder nicht nur über Sauerstoffatome spitzenverknüpft, sondern auch über Chloratome kantenverknüpft. Daraus resultieren Oktaederdoppelketten, wie sie in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Diese Oktaederdoppelketten können als strukturbestimmendes Merkmal aufgefasst werden, in denen die Sauerstoffatome jeweils zu zwei Oktaedern gehören. Die beiden an der Kantenverknüpfung beteiligten Chloratome werden ebenfalls zwei Oktaedern zugeordnet, während die zwei übrigen Chloratome nur zu einem zugerechnet werden ($\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_{2/2}\text{Cl}_{2/1} \equiv \text{NbOCl}_3$). Die Oktaederdoppelketten sind in Richtung der c-Achse zueinander parallel gepackt. Dabei sind benachbarte Ketten um 90° gegeneinander verdreht und außerdem in c-Richtung derart versetzt angeordnet, dass die Sauerstoffatome der einen Kette auf der gleichen Höhe wie die Chloratome der anderen zu liegen kommen.

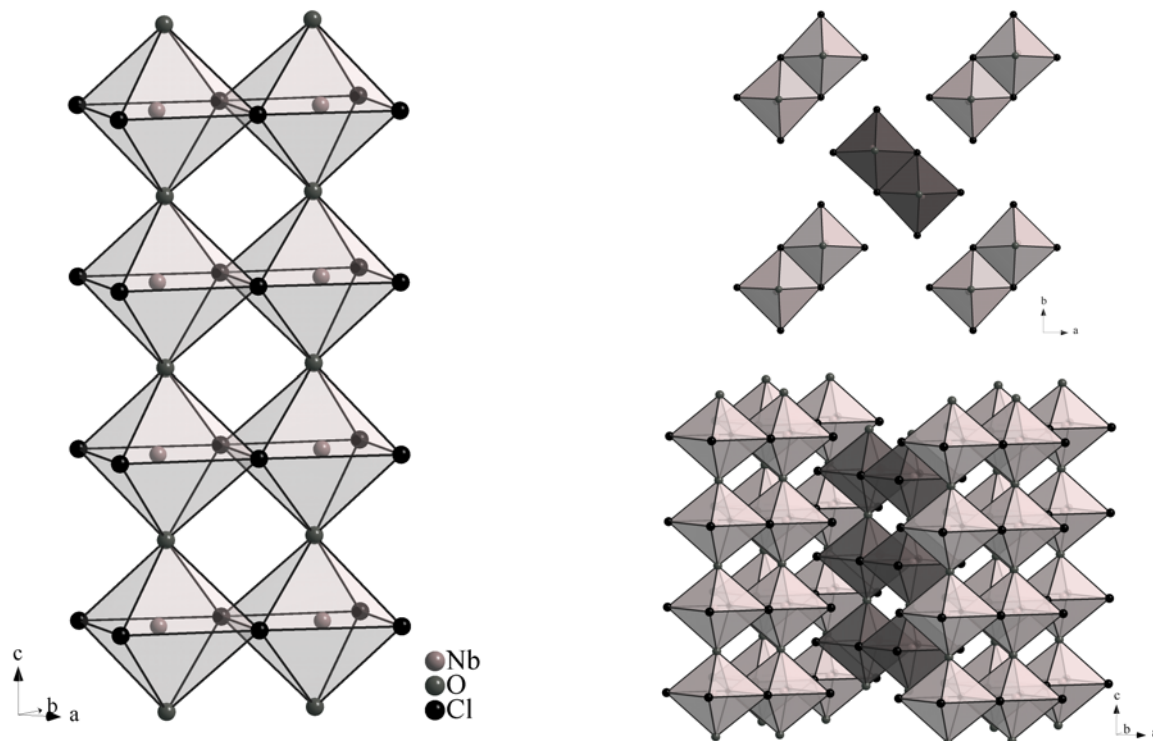


Abbildung 4.2: Im NbOCl₃ über Sauerstoffatome spitzen- und über Chloratome kantenverknüpfte Oktaederdoppelkette (links); parallel zueinander angeordnete Oktaederdoppelketten in Blickrichtung entlang der c-Achse (rechts oben) bzw. senkrecht zur c-Achse (rechts unten)

4.1.3 NbOCl₂

NbOCl₂^[168] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* mit den Gitterkonstanten $a = 3,359(1) \text{ \AA}$, $b = 12,383(1) \text{ \AA}$ und $c = 3,905(1) \text{ \AA}$. Auch in dieser Struktur wird das oktaedrische Koordinationspolyeder des Niob von vier in einer Ebene liegenden Chloratomen sowie zwei trans-ständigen Sauerstoffatomen gebildet. Ebenso sind hier die Oktaeder über gemeinsame Sauerstoffatome zu Ketten spitzenverknüpft. Des Weiteren sind diese zusätzlich über zwei gegenüberliegende Kanten mit weiteren gleichartigen Ketten verknüpft, wobei die Kantenverknüpfung durch Chloratome verwirklicht wird. Beim NbOCl₂ ergibt sich somit, dass sowohl alle Sauerstoffatome als auch alle Chloratome zu je zwei Oktaedern gehören ($\text{NbO}_{2/2}\text{Cl}_{4/2} \equiv \text{NbOCl}_2$). So entstehen Schichten aus ecken- und kantenverknüpften Oktaedern, wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen sind. Diese sind entlang der c-Achse in der Art zueinander verschoben, dass die Chloratome einer Schicht auf der Höhe der Sauerstoffatome der nächsten liegen. Außerdem ergibt sich eine Verschiebung in Richtung der a-Achse um eine halbe Kantenlänge eines Oktaeders, so dass die Oktaeder benachbarter Schichten „auf Lücke“ zu liegen kommen (Abbildung 4.3 rechts unten).

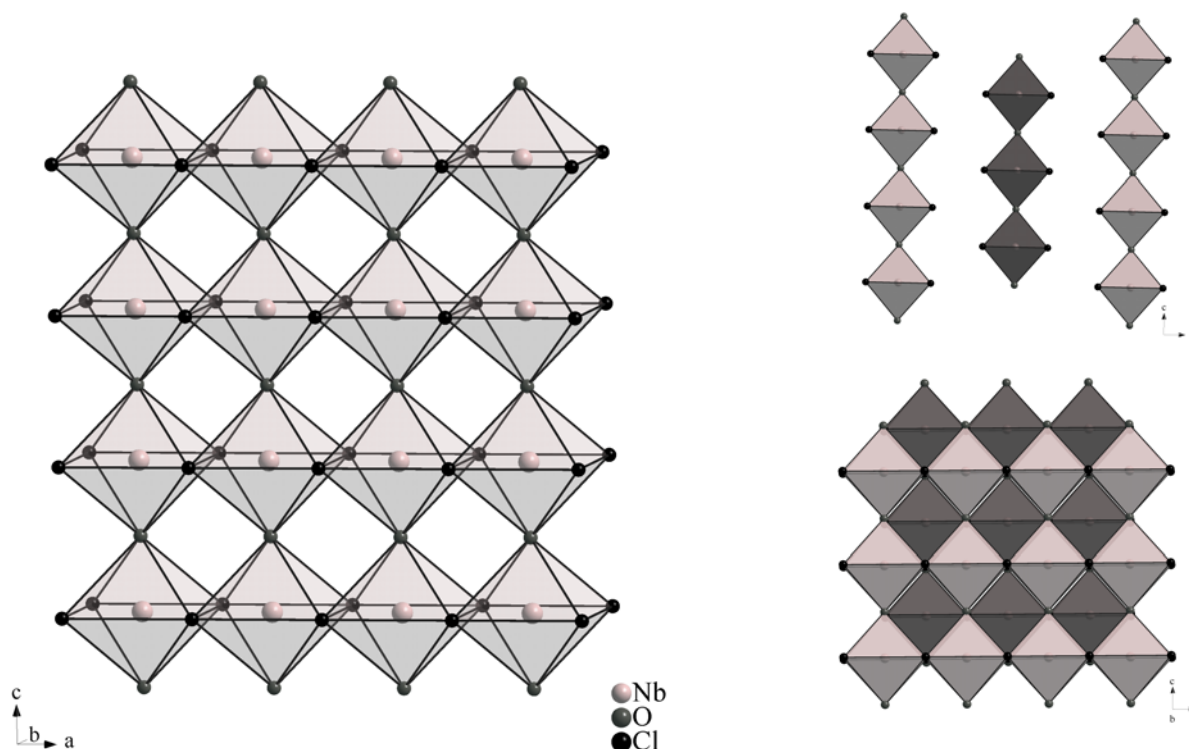


Abbildung 4.3: Über Sauerstoffatome spitzen- und über Chloratome kantenverknüpfte Oktaederschichten im NbOCl₂ (links); Orientierung der parallel zueinander angeordneten Oktaederschichten in Blickrichtung entlang der a-Achse (rechts oben) bzw. entlang der b-Achse (rechts unten)

4.1.4 FeOCl

Die Verbindung FeOCl ^[169] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 3,780(5) \text{ \AA}$, $b = 7,917(5) \text{ \AA}$ und $c = 3,302(5) \text{ \AA}$. Das Eisenatom ist von vier Sauerstoff- und zwei Chloratomen oktaedrisch umgeben. In einer Ebene befinden sich zwei zueinander cis-ständige Sauerstoffatome sowie die beiden Chloratome. Die anderen zwei Sauerstoffatome sind trans-ständig und bilden mit den darüber- und darunterliegenden Oktaedern eine über Spitzen verknüpfte Kette. Diese Ketten sind über gegenüberliegende Oktaederkanten miteinander zu einer Schicht verknüpft. Des Weiteren ist eine identische Schicht, welche um 180° gedreht ist, mit dieser über Kanten verknüpft, so dass sich eine Doppelschicht ergibt (Abbildung 4.4). Bei der Struktur des FeOCl befinden sich die Sauerstoffatome auf den schichtenverbrückenden Kanten, während die Chloratome die nach außen weisenden Kanten besetzen. Daraus ergibt sich, dass die zwei Chloratome jeweils an einer Kantenverknüpfung beteiligt sind und somit zu zwei Oktaedern gehören. Die Sauerstoffatome im Zentrum der Doppelschichten gehören jeweils zu vier Oktaedern ($\text{FeO}_{4/4}\text{Cl}_{2/2} \equiv \text{FeOCl}$). Im FeOCl liegen die Doppelschichten entlang der b -Achse zueinander parallel.

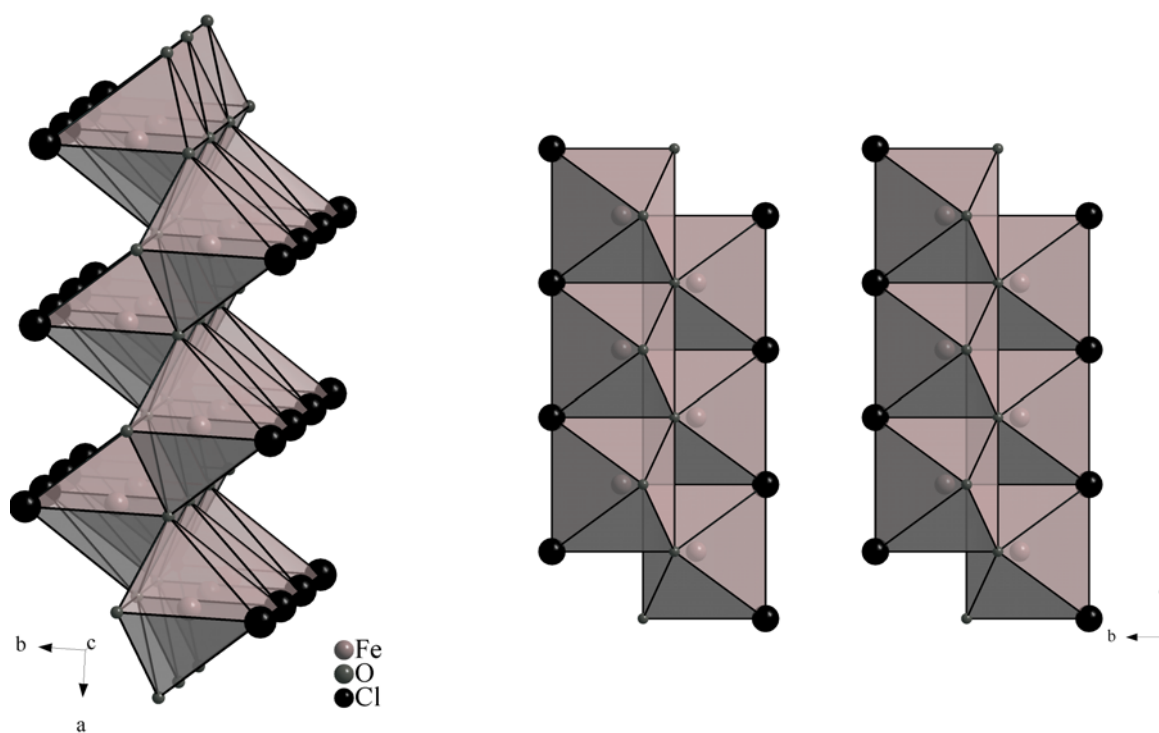


Abbildung 4.4: Doppelschicht im FeOCl (links); parallele Orientierung der Doppelschichten zueinander (rechts)

4.1.5 Weitere Strukturen von Übergangsmetall-oxidhalogeniden

4.1.5.1 WO_2Cl_2

WO_2Cl_2 ^[170] kristallisiert in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 4,0498(3) \text{ \AA}$ und $c = 7,9375(7) \text{ \AA}$. Wolfram ist in der Struktur von zwei trans-ständigen Sauerstoffatomen und vier in einer Ebene liegenden Chloratomen oktaedrisch umgeben. Anders als bei den vorher beschriebenen Strukturen erfolgt die Spitzenverknüpfung im WO_2Cl_2 über die Chloratome. So entsteht eine Schicht aus spitzenverknüpften Oktaedern, in denen die Chloratome jeweils zu zwei Oktaedern gehören, während der Sauerstoff nur zu einem gerechnet wird ($\text{WO}_{2/1}\text{Cl}_{4/2} \equiv \text{WO}_2\text{Cl}_2$). Die Schichten sind in der Struktur parallel zueinander in der Art gepackt, dass jeweils die nächste Schicht um eine halbe Oktaederlänge in Richtung der a- und der b-Achse gegen die darüber- und darunterliegenden verschoben ist. Dadurch kommen benachbarte Schichten „auf Lücke“ zu liegen (Abbildung 4.5).

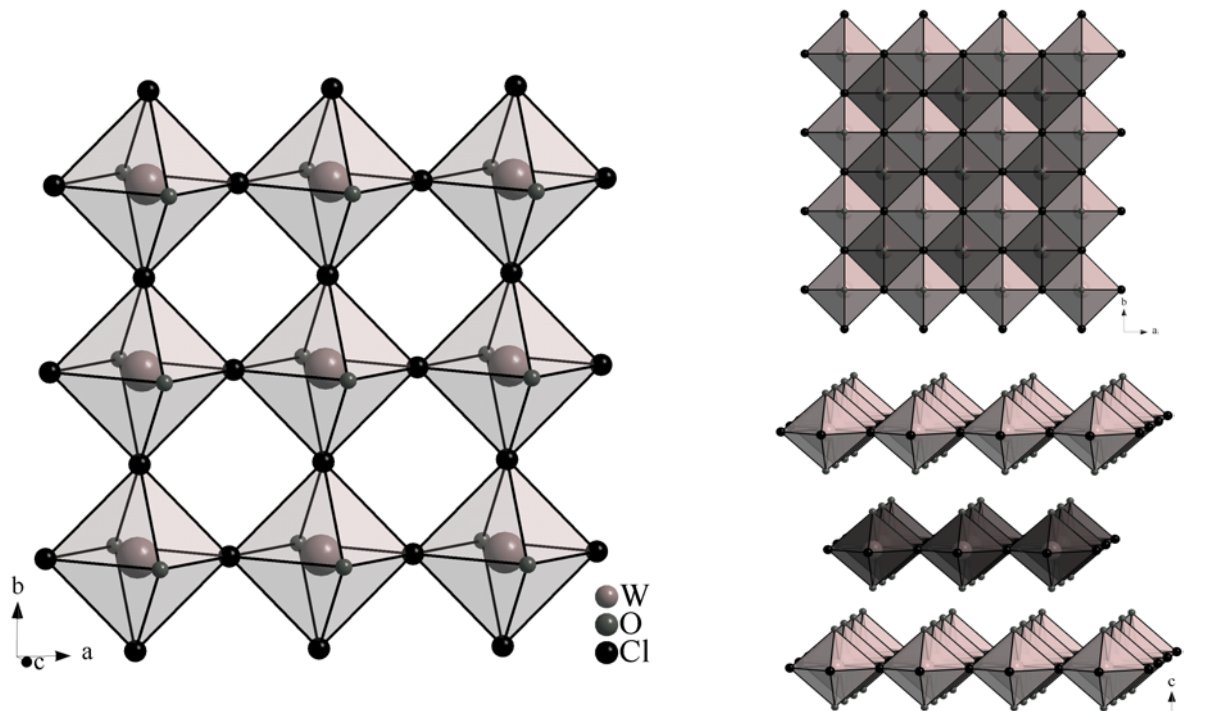


Abbildung 4.5: Über Chloratome spitzenverknüpfte Oktaeder in einer Schicht im WO_2Cl_2 (links); parallel zueinander angeordnete Oktaederschichten in Blickrichtung entlang der c-Achse (rechts oben) bzw. senkrecht zur c-Achse (rechts unten)

4.1.5.2 MoOCl_3

MoOCl_3 ^[171] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,74(1) \text{ \AA}$, $b = 13,51(1) \text{ \AA}$ und $c = 6,03(2) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 92,9(2)^\circ$. In der Struktur des MoCl_3 ist das Molybdän oktaedrisch von fünf Chlor- und einem Sauerstoffatom umgeben. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander zu Zickzackketten verknüpft (Abbildung 4.6 links). Auf diesen verbrückenden Kanten befinden sich Chloratome. So ergibt sich, dass vier Chloratome jeweils an einer gemeinsamen Kante beteiligt sind und somit zu zwei Oktaedern gehören. Ein Chlor- sowie das Sauerstoffatom gehören nur zu einem Oktaeder ($\text{MoO}_{1/1}\text{Cl}_{1/1}\text{Cl}_{4/2} \equiv \text{MoOCl}_3$). Die Zickzackketten sind zueinander parallel angeordnet. Dabei sind benachbarte Ketten entlang der c-Achse nicht gegeneinander verschoben.

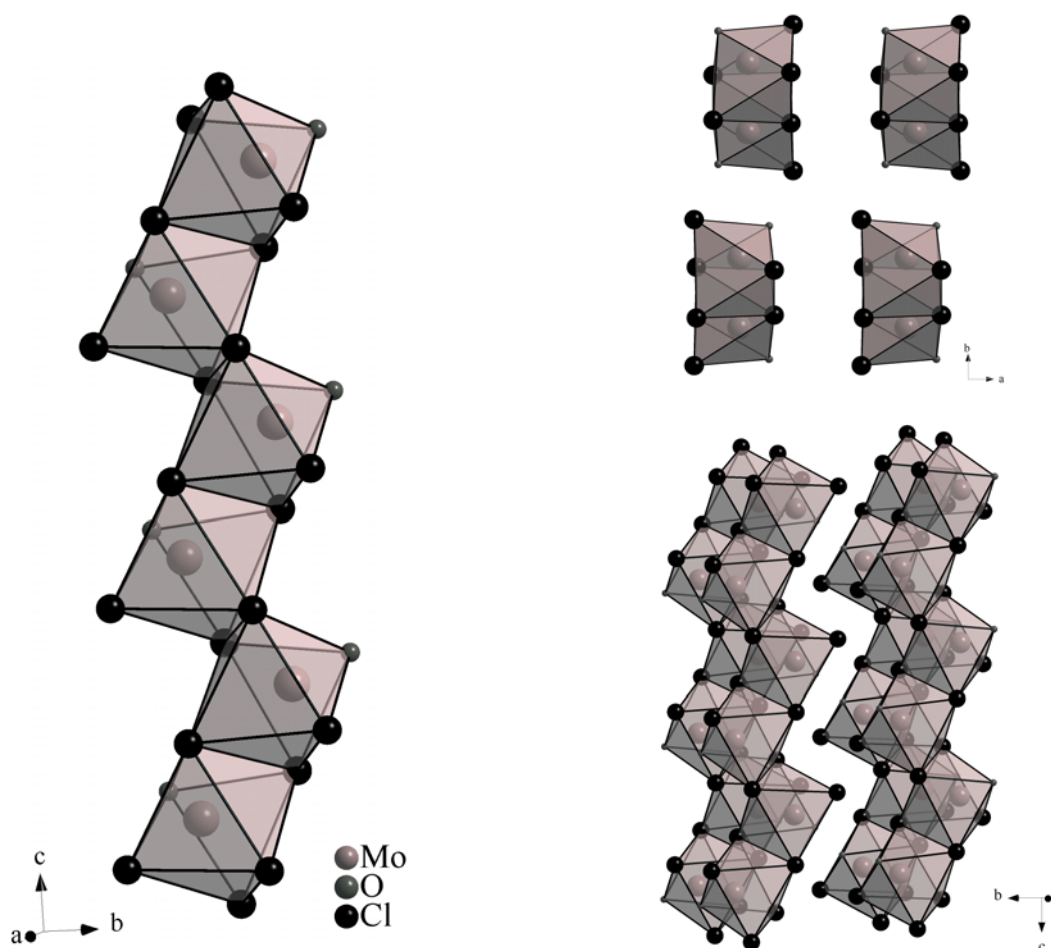


Abbildung 4.6: Zickzackketten aus über cis-ständige Kanten verknüpften Oktaedern im MoOCl_3 (links); Parallel zueinander angeordnete Zickzackketten in Blickrichtung entlang der c-Achse (rechts oben) bzw. senkrecht zur c-Achse (rechts unten)

4.1.6 Struktursystematik der Oxidhalogenide

In den vorangegangenen Kapiteln wurde auf wichtige Strukturen der Übergangsmetalloxidhalogenide eingegangen. Beim Vergleich der Strukturen von WOCl_4 , NbOCl_3 und NbOCl_2 ist eine Struktursystematik zu erkennen. Formal ist es möglich, durch Kondensation der Oktaederketten die Strukturen ineinander zu überführen (Abbildung 4.7). In der Struktur des WOCl_4 liegen über Sauerstoff spitzenverknüpfte Oktaederketten vor, die parallel zueinander angeordnet sind. Durch eine formale Kondensation von zwei über Sauerstoff spitzenverknüpften Oktaederketten resultiert eine Kantenverknüpfung über Chlor zu Oktaederdoppelketten, wie sie in der Struktur des NbOCl_3 vorliegen. Erfolgt weitere formale Kondensation, so ergibt sich der Übergang von Oktaederdoppelketten zu Schichten aus spitzen- und kantenverknüpften Oktaedern. Diese Art von Schichten werden in der Struktur des NbOCl_2 verwirklicht. Dabei erfolgt die Spitzenverknüpfung wiederum über den Sauerstoff, während die Chloratome auf den verknüpfenden Kanten liegen.

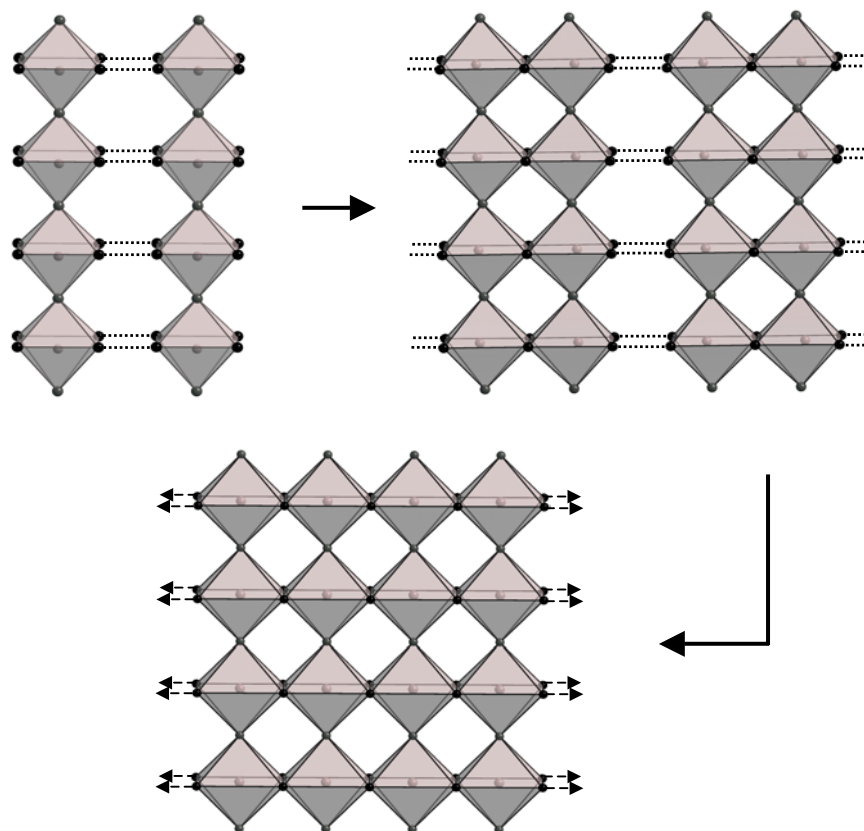


Abbildung 4.7: Formale Kondensation von Oktaederketten über Oktaederdoppelketten zu Schichten aus spitzen- und kantenverknüpften Oktaedern
 Als eine weitere formale Kondensation kann der Übergang von der NbOCl_2 - zur FeOCl -Struktur angesehen werden. Bei diesem Übergang kommt jedoch hinzu, dass teilweise

Chlor- durch Sauerstoffatome ausgetauscht werden. Ausgehend von einer Schicht des NbOCl_2 werden auf einer Seite alle Chloratome durch Sauerstoff ersetzt (Abbildung 4.8). Die so erhaltene Schicht wird gespiegelt und sowohl in Richtung der a - als auch der c -Achse verschoben. Durch formale Kondensation dieser beiden Schichten resultiert die Doppelschicht, wie sie in der FeOCl -Struktur zu beobachten ist (Abbildung 4.9).

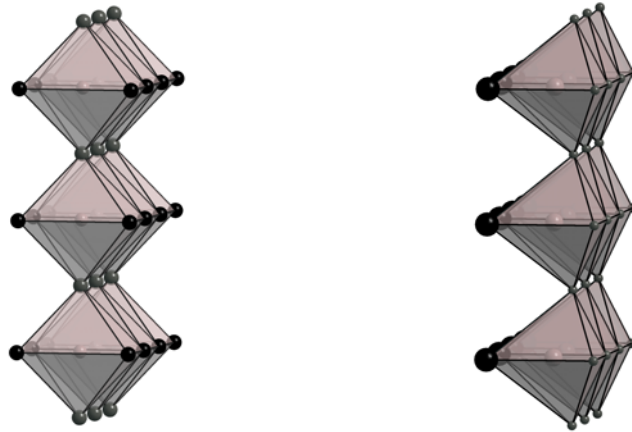


Abbildung 4.8: Formaler Übergang vom NbOCl_2 zum FeOCl : NbOCl_2 - (links) und analoge FeOCl -Schicht (rechts);

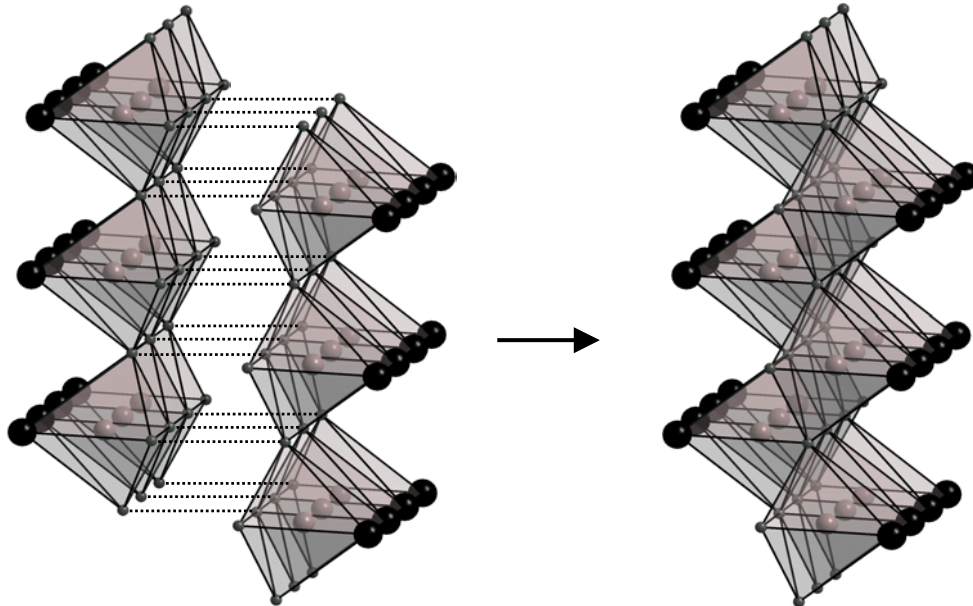


Abbildung 4.9: Formale Kondensation von zwei Schichten zu einer Doppelschicht im FeOCl

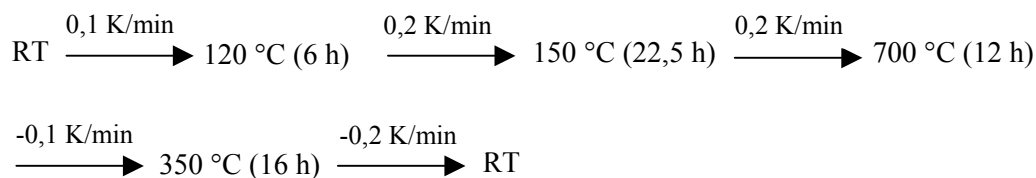
4.2 Ergebnisse

4.2.1 NbO₂I

Das ternäre Oxidiodid NbO₂I konnte im Verlauf dieser Arbeit erstmals dargestellt werden. Des Weiteren gelang es, von der Verbindung Einkristalle zu züchten und diese mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. NbO₂I kristallisiert in einem bislang unbekannten Strukturtyp, in dem Niob die Koordinationszahl sieben hat.

4.2.1.1 Darstellung

Ursprüngliches Ziel war die Synthese von RbNbOI₄ in Anlehnung an RbWOI₄. Dabei entstanden bei der Umsetzung von 0,1513 g (0,712 mmol) Rubidiumiodid mit 0,0381 g (0,143 mmol) Niobpentaoxid, 0,0397 g (0,427 mmol) Niob und 0,2718 g (0,107 mmol) Iod bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 700 °C Einkristalle der Verbindung NbO₂I. Es wurde das folgende Temperaturprogramm (N) verwendet.



4.2.1.2 Strukturbeschreibung

NbO₂I kristallisiert in Form von roten Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten $a = 20,900(5) \text{ \AA}$, $b = 3,7671(8) \text{ \AA}$ und $c = 3,9718(9) \text{ \AA}$.

In dieser Struktur setzt sich die in Kapitel 4.1 beschriebene Systematik fort. Für Niob kann dabei zunächst eine quasi oktaedrische Umgebung angenommen werden. Diese besteht aus zwei Iod- und vier Sauerstoffatomen. Zwei der Sauerstoffatome bilden zusammen mit zwei cis-ständigen Iodatomen eine Ebene. Die beiden anderen Sauerstoffatome sind trans-ständig und ergeben mit den darüber und darunter liegenden Oktaedern spitzenverknüpfte Ketten, wobei die Niobatome sich nicht exakt in der Mitte zwischen zwei spitzenverknüpfenden

Sauerstoffatomen befinden, sondern innerhalb einer Kette immer leicht in dieselbe Richtung verschoben sind. Gleichartige Ketten sind über gegenüberliegende Kanten zu Schichten verbunden ($\text{NbO}_{2/2}\text{O}_{2/2}\text{I}_{2/2} \equiv \text{NbO}_2\text{I}$).

Im Kristall sind diese Schichten derart angeordnet, dass die sauerstoffterminierten Flächen benachbarter Schichten einander zugewandt sind. Zusätzlich sind die Schichten gegeneinander um eine halbe Kantenlänge entlang der b-Achse verschoben, wodurch das Niob auf Höhe des kantenverknüpfenden Sauerstoffs der Nachbarschicht zu liegen kommt. Entsprechend ergänzt ein Sauerstoffatom die Koordinationssphäre des Übergangsmetalls zu einem einfach kantenüberkappten Oktaeder (Koordinationszahl sieben, $\text{NbO}_{2/2}\text{O}_{3/3}\text{I}_{2/2}$). Gemäß den relativ starken Wechselwirkungen der beiden einander zugewandten Schichten kann auch von Doppelschichten (Abbildung 4.10) gesprochen werden, welche entlang der a-Achse parallel gestapelt sind. Außerdem liegen benachbarte Einheiten in c-Richtung um eine halbe Oktaederhöhe gegeneinander verschoben vor, so dass sich die Iodatome einer Doppelschicht auf Höhe der spitzenverknüpfenden Sauerstoffatome der darauffolgenden befinden (Abbildung 4.11). Bei Betrachtung einer Doppelschicht ist zu erkennen, dass die Auslenkung der Niobatome aus der Mittellage zwischen zwei spitzenverknüpfenden Sauerstoffatomen gegenläufig ist, so dass alle Übergangsmetallatome der einen Schicht nach oben und alle Übergangsmetalle der anderen Schicht nach unten verschoben sind (Abbildung 4.10 Mitte).

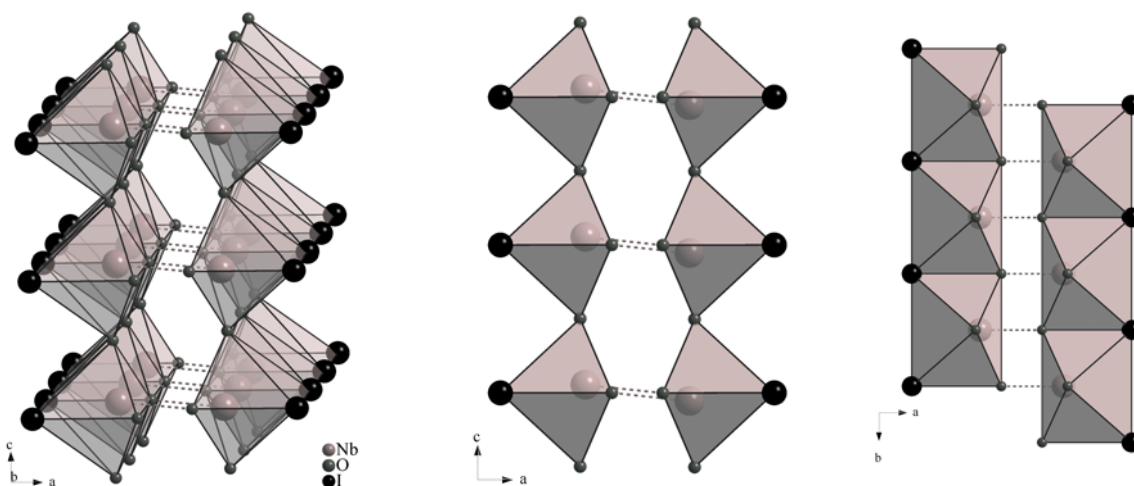


Abbildung 4.10: Doppelschicht im NbO_2I aus verschiedenen Perspektiven; Wechselwirkungen zwischen Niob und dem Sauerstoff der Nachbarschicht sind gestrichelt angedeutet

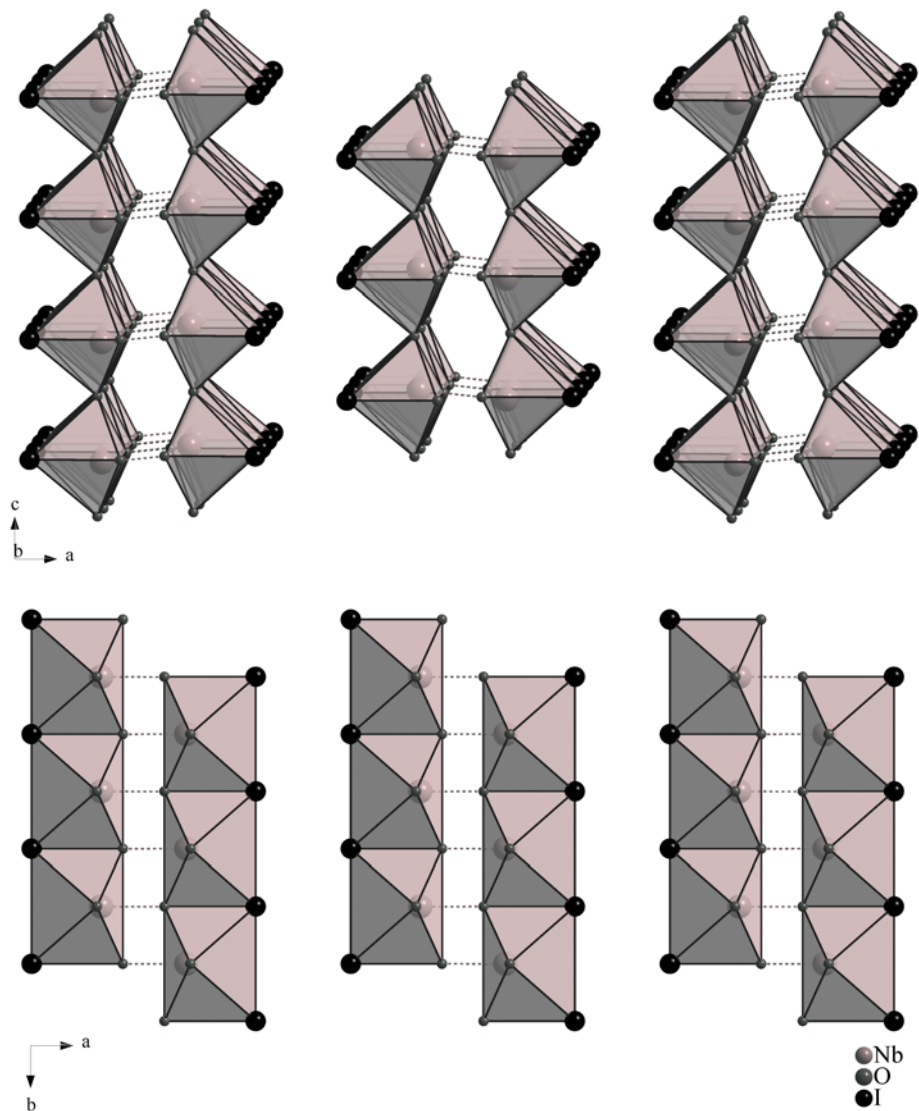


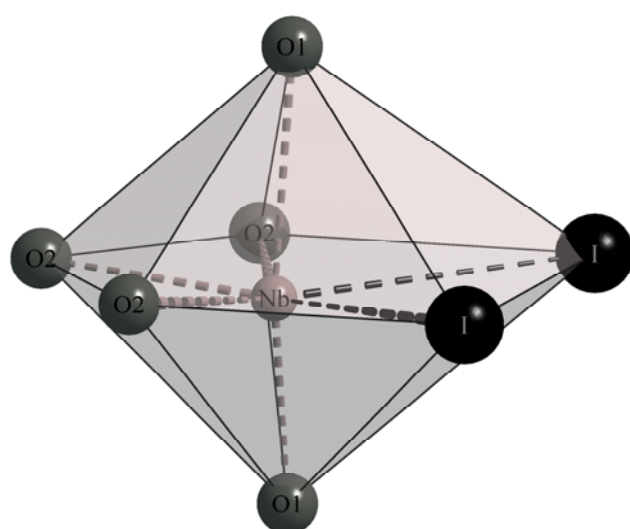
Abbildung 4.11: Anordnung der Doppelschichten im NbO_2I : Orientierung der parallel zueinander angeordneten Oktaederschichten in Blickrichtung entlang der c-Achse (unten) bzw. senkrecht zur c-Achse (oben)

Die bisherige Strukturbeschreibung erfolgte auf Basis des strukturbestimmenden Merkmals des NbO_2I , der Oktaederdoppelschichten, in der das Niob die Koordinationszahl sieben hat. Im Folgenden soll genauer auf die unmittelbare Umgebung der verschiedenen Atome eingegangen werden.

Koordination im NbO_2I

Im NbO_2I sind vier verschiedene Atompositionen besetzt, bei denen es sich sowohl beim Niob und Iod als auch bei den zwei Sauerstoffpositionen um 4c-Lagen handelt.

Die Koordinationssphäre des Niobs kann als verzerrtes, einfach überkapptes Oktaeder oder als pentagonale Bipyramide beschrieben werden (Abbildung 4.12). Die Spitzen der Bipyramide werden von Sauerstoffatomen (O1) besetzt, die vom zentralen Niob 2,197(10) bzw. 1,784(9) Å entfernt sind. Die pentagonale Ebene wird von drei Sauerstoff- (O2) und zwei Iodatomen aufgespannt. Die Bindungsabstände vom Niob zum Sauerstoff betragen einmal 2,025(4) und zweimal 2,087(11) Å. Damit liegen diese in einem Bereich, wie er auch bei anderen Niob-Sauerstoff-Verbindungen, wie z.B. bei NbO_2 mit 1,921 bis 2,148 Å, beobachtet wird. Auch der Niob-Iod-Abstand mit 2,960(1) Å befindet sich in der gleichen Größenordnung wie im NbI_4 (2,652 bis 2,899 Å).

**Abstände:**

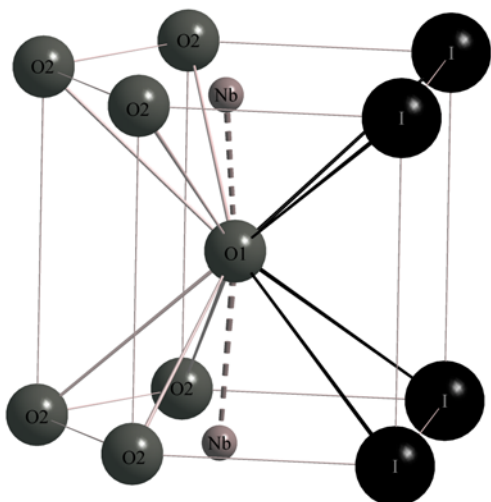
Nb-O1	1x	2,197(10) Å	obere Spitze
Nb-O1	1x	1,784(9) Å	untere Spitze
Nb-O2	1x	2,025(4) Å	überkappend
Nb-O2	2x	2,087(11) Å	
Nb-I	2x	2,960(1) Å	

Abbildung 4.12: Koordination des Niobs im NbO_2I

Die Umgebung der Sauerstoffposition O1 kann als pentagonales Prisma aus sechs Sauerstoff- (O2) und vier Iodatomen beschrieben werden (Abbildung 4.13 links). Dabei liegen die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände zwischen 2,863 und 2,982 Å, die Entfernung zum Iod beträgt 3,466 bzw. 3,477 Å. Zusätzlich wird der zentrale Sauerstoff näherungsweise linear (Nb-O-Nb-Winkel: 171,9°) von zwei Niobatomen koordiniert, wobei die Abstände den in der Tabelle angegebenen Werten entsprechen.

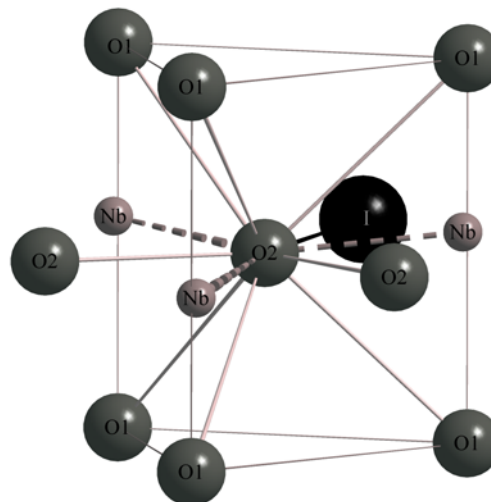
Das Sauerstoffatom O2 ist in der ersten Sphäre von acht weiteren Sauerstoff-, einem Iod- und drei Niobatomen umgeben. Dabei bilden sechs O1-Atome ein trigonales Prisma, auf dessen

langen Kanten sich drei Niobatome befinden, die das zentrale Sauerstoffatom trigonal planar koordinieren (Abbildung 4.13 rechts). Zwei weitere Sauerstoffatome (O2) sowie ein Iodatome überkappen auf Höhe der Übergangsmetallatome jeweils eine Rechteckfläche des trigonalen Prismas. Die relevanten Abstände sind der Tabelle (in Abbildung 4.13) zu entnehmen.



Abstände:

O1-O2	2x	2,848(14) Å	obere Fläche
O1-O2	1x	2,976(14) Å	obere Fläche
O1-O2	2x	2,881(14) Å	untere Fläche
O1-O2	1x	2,974(14) Å	untere Fläche
O1-I	2x	3,462(7) Å	obere Fläche
O1-I	2x	3,479(7) Å	untere Fläche
O1-Nb	1x	1,784(9) Å	
O1-Nb	1x	2,197(10) Å	



Abstände:

O2-O1	2x	2,848(14) Å	obere Fläche
O2-O1	1x	2,974(14) Å	obere Fläche
O2-O1	2x	2,881(14) Å	untere Fläche
O2-O1	1x	2,976(14) Å	untere Fläche
O2-O2	2x	2,327(14) Å	
O2-I	1x	2,983(7) Å	
O2-Nb	2x	2,025(4) Å	
O2-Nb	1x	2,087(11) Å	

Abbildung 4.13: Nächste Nachbarn des Sauerstoffs im NbO_2I ;
Umgebung des O1(links) bzw. des O2 (rechts)

Die nächsten Nachbarn des Iods in der Struktur des NbO_2I sind acht weitere Iod-, fünf Sauerstoff- und zwei Niobatome (Abbildung 4.14). Vier Iodatome befinden sich in einer Ebene mit dem zentralen Iod und umgeben es in Form eines leicht verzerrten Quadrats. Des Weiteren bilden vier Iodatome unterhalb dieser Ebene ein dazu paralleles sowie um 45° gedrehtes Rechteck. Vier O1-Atome sind oberhalb der zentralen Iodebene deckungsgleich zur unteren Iodeinheit ebenfalls in Form eines Rechtecks angeordnet, dessen Fläche von einem zusätzlichen O2-Atom überkappt ist. Dem gemäß kann das Anionenpolyeder entweder als

zwei flächenverknüpfte quadratische Antiprismen aufgefasst werden, wobei eine Fläche zusätzlich überkappt ist, oder alternativ als fünffach überkappter Quader. Die beiden Niobatome umgeben das zentrale Iodatome in einer gewinkelten Anordnung und besetzen dabei zwei gegenüberliegende Kantenmitten des vom Sauerstoff aufgespannten Rechtecks.

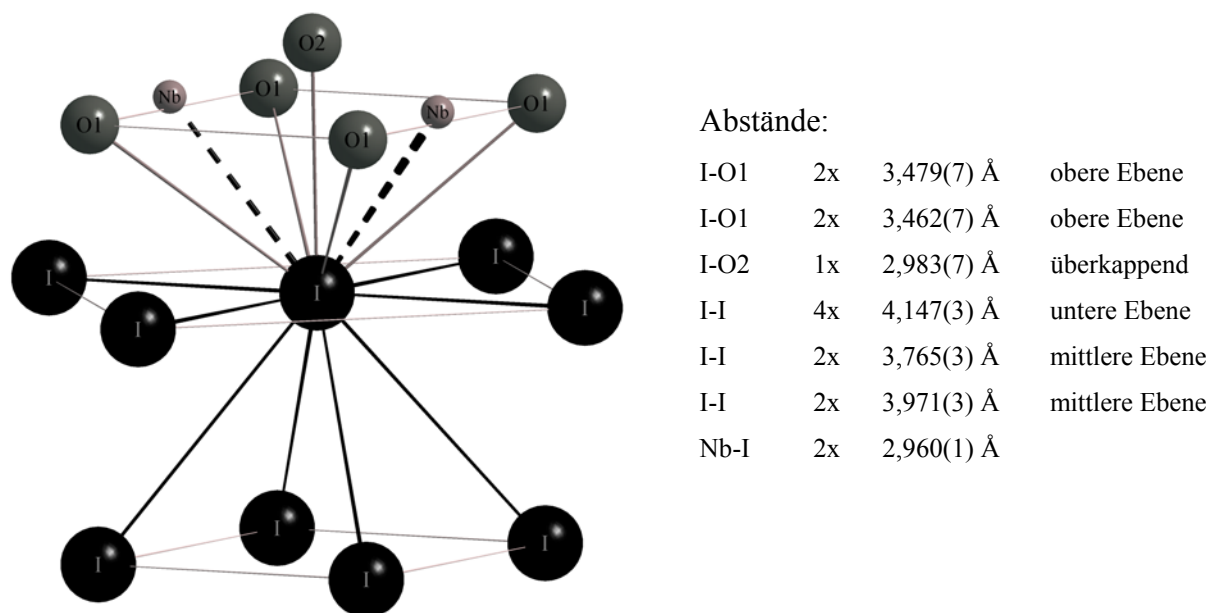


Abbildung 4.14: Nächste Nachbarn des Iods im NbO₂I

In der Struktur des NbO₂I variieren die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in einem Bereich von 2,848 bis 2,976 Å und die Sauerstoff-Niob-Abstände zwischen 1,784 bis 2,197 Å. Dies entspricht in etwa den Abständen in den Oxiden Nb₂O₅^[172] und Nb₁₂O₂₉^[173]. Die Niob-Iod- (2,960 Å) bzw. Iod-Iod-Abstände (3,765 bis 4,147 Å) bewegen sich im selben Bereich wie in den Niobiodiden NbI₄^[174] und Nb₃I₈^[175]. Die Iod-Sauerstoff-Abstände (zwischen 2,983 und 3,479 Å) liegen in der gleichen Größenordnung wie die Abstände im NbOI₂^[176]. Mit dieser Verbindung sind auch die übrigen Abstände des NbO₂I vergleichbar.

Verwandtschaft von NbOCl_2 und NbO_2I

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben, sind Schichten aus spitzen- und kantenverknüpften Oktaedern als strukturbestimmendes Motiv der NbOCl_2 -Struktur anzusehen. Dabei erfolgt die Spitzenverknüpfung über zwei trans-ständige Sauerstoffatome, während die Kantenverknüpfung über die in einer Ebene liegenden Chloratome realisiert wird.

In der Struktur des NbO_2I ist eine sehr ähnliche Schicht zu finden. Auch in ihr sind Oktaeder über Spitzen und Kanten miteinander verknüpft. Die Spitzenverknüpfung erfolgt wieder über den Sauerstoff, allerdings ist in der kantenverknüpfenden Ebene die Hälfte des Iods durch Sauerstoff ersetzt. Dies erfolgt in der Art, dass auf einer Seite der Schicht nur Sauerstoff und auf der anderen nur Iod vorhanden ist (Abbildung 4.15 oben rechts).

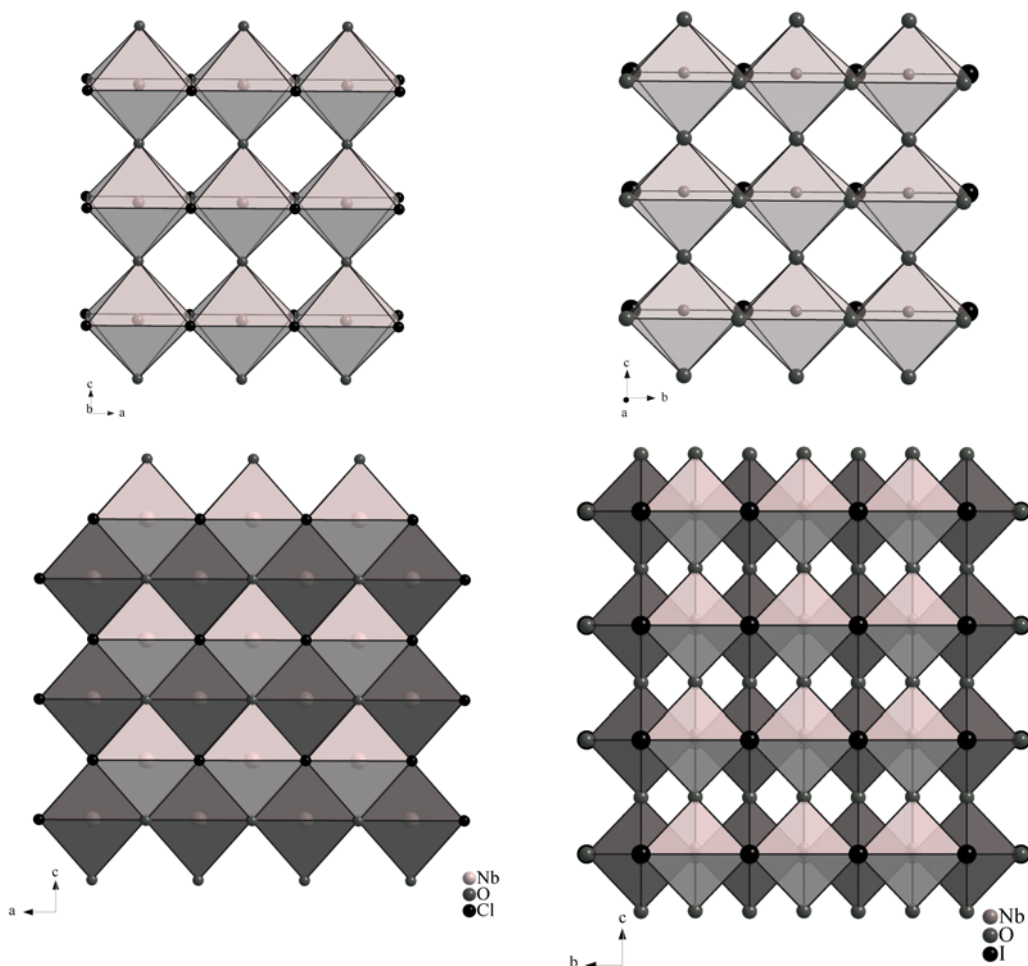


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung von NbOCl_2 (links) und NbO_2I (rechts); eine Oktaederschicht (oben); Anordnung von zwei benachbarten Oktaederschichten bzw. einer Doppelschicht im NbO_2I (unten)

In der NbOCl_2 -Struktur sind zwei benachbarte Schichten so angeordnet, dass sie sowohl entlang der a- als auch entlang der c-Achse um eine halbe Flächendiagonale gegeneinander

verschoben sind. Dadurch kommen die Schichten zueinander „auf Lücke“ zu liegen. Bei der NbO_2I -Struktur erfolgt nur eine Verschiebung entlang der b-Achse. Dadurch kommen das Niob- und das Sauerstoffatom der Nachbarschicht in a-Richtung zur Deckung (Abbildung 4.15 unten rechts), womit im NbO_2I dem Übergangsmetall eine Koordinationszahl von sieben zukommt.

Somit weisen beide Strukturen bezüglich der Oktaederschichten große Ähnlichkeit auf. Der Unterschied besteht in der verschiedenartigen Anordnung dieser Schichten relativ zueinander. So sind in der NbO_2I -Struktur die benachbarten Schichten nur entlang einer Achse gegeneinander verschoben, während im NbOCl_2 eine Verschiebung entlang zweier Achsen beobachtet wird. Dadurch stehen die Nachbarschichten im NbOCl_2 „auf Lücke“, so dass eine dichtere Packung möglich wird. Beim NbO_2I -Typ liegt eine andere Stöchiometrie vor, und die Hälfte der kantenverknüpfenden Positionen sind mit Sauerstoff besetzt. In der Struktur sind die nur von Sauerstoffatomen besetzten Seiten der Schichten einander zugewandt. Dies ermöglicht eine zusätzliche Niob-Sauerstoff-Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten, wodurch eine Verschiebung entlang der zweiten Achse verhindert und die Koordinationszahl auf sieben erhöht wird. Während also im NbOCl_2 -Typ offensichtlich das Prinzip der maximalen Raumerfüllung die Anordnung der Schichten bestimmt, scheint in der Struktur des NbO_2I eine Maximierung der Niob-Sauerstoff-Wechselwirkung für die relative Orientierung einander zugewandter Oktaederschichten verantwortlich zu sein.

Verwandtschaft von FeOCl und NbO_2I

Die Struktur des FeOCl ist ebenso wie die des NbO_2I aus über Sauerstoffatome spitzenverknüpften Oktaedern aufgebaut. Die sich so ergebenden Ketten sind über gemeinsame Kanten zu Schichten verbunden. Dabei befinden sich auf den verbrückenden Kanten zur einen Hälfte Sauerstoff- und zur anderen Hälfte Halogenatome, so dass eine Seite der Schicht nur von Sauerstoff und die andere nur von Halogen besetzt ist.

Die Unterschiede der beiden Strukturen werden beim formalen Zusammensetzen von jeweils zwei Schichten zu einer Doppelschicht deutlich. In der Struktur des FeOCl kondensieren zwei Schichten der formalen Zusammensetzung FeO_2Cl , deren relative Orientierung der im NbOCl_2 -Typ entspricht, zu einer „echten“ Doppelschicht (Abbildung 4.16 links). Gemäß dem höheren Sauerstoffgehalt erfolgt im NbO_2I keine Kondensation, sondern eine formale Addition zweier Schichten (Abbildung 4.16 rechts).

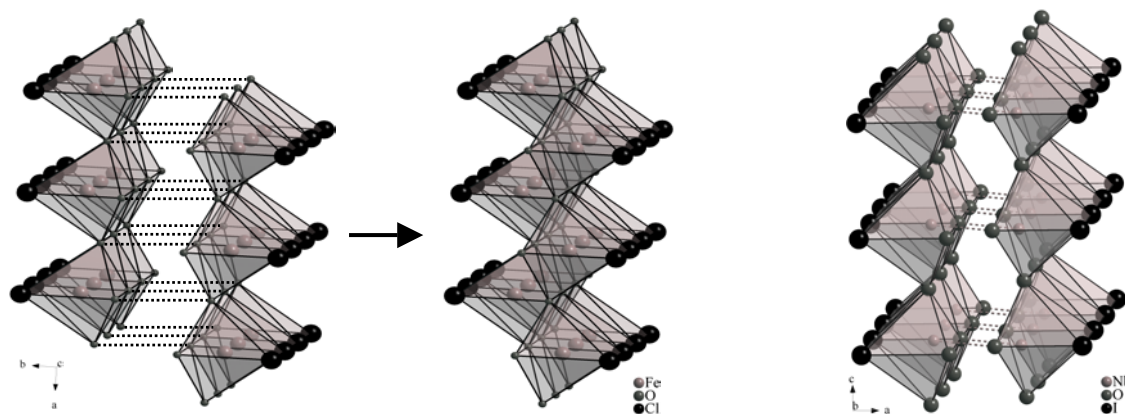


Abbildung 4.16: Gegenüberstellung von FeOCl (links) und NbO₂I (rechts)

4.2.1.3 Kristalldaten

Nach der Umsetzung in einer Quarzampulle wurden neben einer schwarz-grauen mikrokristallinen Substanz schwarze und rote Nadeln erhalten, die größtenteils in Büscheln verwachsen vorlagen. Von einer ausgesuchten roten Nadel wurde am IPDS ein röntgenographischer Datensatz aufgenommen.

Bei der Indizierung der Daten mit einem hohen $I/\sigma(I)$ -Verhältnis wurde eine C-zentrierte orthorhombische Elementarzelle gefunden. Auf dieser Basis konnte in der Raumgruppe *Cmcm* ein Strukturmodell verfeinert werden, wobei allerdings die stark variierenden anisotropen Temperaturfaktoren der Niob- und der Sauerstofflagen Hinweise auf eine niedrigere Symmetrie lieferten. Daraufhin wurde neu indiziert, diesmal mit einem deutlich niedrigeren $I/\sigma(I)$ -Verhältnis. Dabei wurden vorher vernachlässigte, intensitätsschwache Überstrukturreflexe berücksichtigt, was zur Identifizierung einer primitiven Zelle führte. Mit dem so erhaltenen Datensatz konnte in der Raumgruppe *Pnma* ein Strukturmodell erhalten und mit plausiblen anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden.

Pnma stellt eine Untergruppe von *Cmcm* dar, die durch einen klassengleichen Übergang mit Index zwei aus dieser abgeleitet werden kann. Bei diesem Übergang geht also die Hälfte der Translationssymmetrie verloren, wodurch sich die einzelnen Atome auf allgemeineren Lagen befinden. Dies zeigt sich bei dieser Struktur in einer Ausordnung der Niob-Atome, durch die sich unter anderem eine Alternanz der Niob-Sauerstoff-Abstände ergibt. Da die Abweichung von der spezielleren Lage nur gering ist, resultiert eine relativ schwache Intensität der Überstrukturreflexe, außerdem ist die Verschiebung groß genug, um sich bei den Temperaturfaktoren des Strukturmodells in der Subzelle deutlich bemerkbar zu machen.

Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind den Tabellen 4.1 bis 4.4 zu entnehmen.

Des Weiteren wurde von den in Büscheln wachsenden Nadeln ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 4.17 unten) und dieses mit einem aus Einkristalldaten errechnetem verglichen (Abbildung 4.17 oben), wobei sich abgesehen von den Textureffekten, die im gemessenen Diagramm zu erkennen sind, eine recht gute Übereinstimmung der beiden Diagramme ergab.

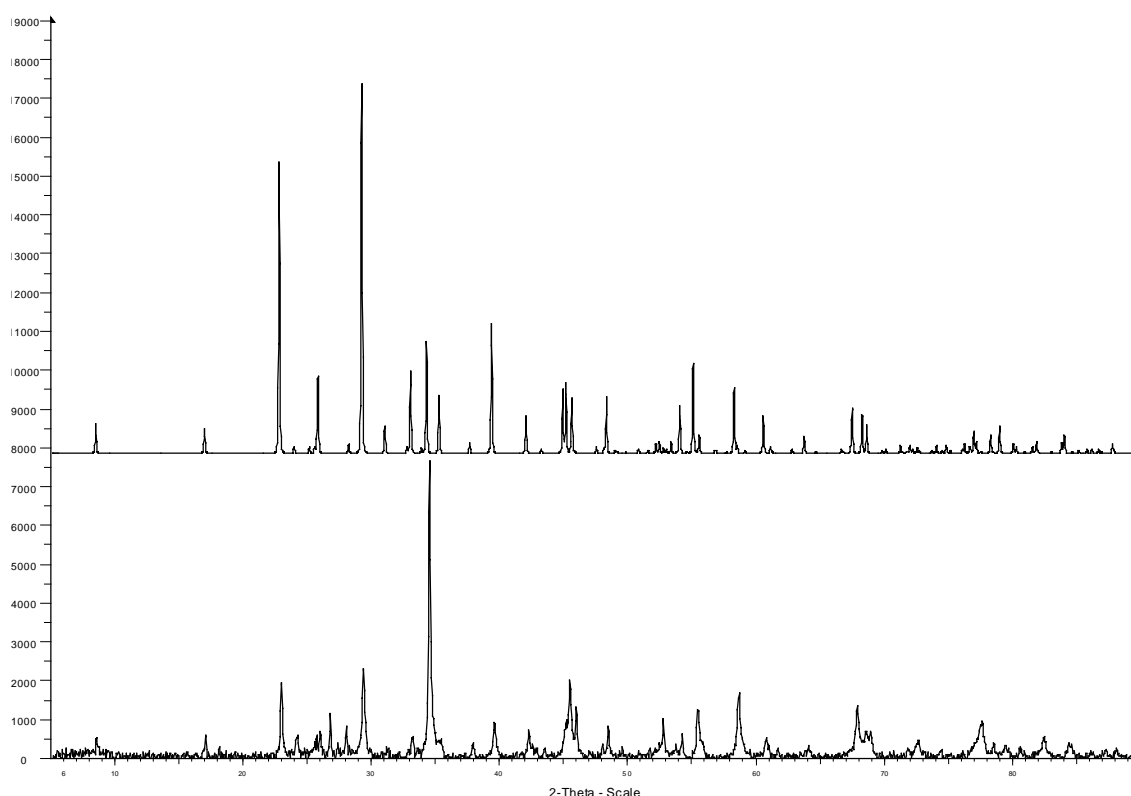


Abbildung 4.17: Gemessenes (unten) und berechnetes (oben)
Pulverdiffraktogramm von NbO_2I

NbO₂I - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Nadel
Farbe des Kristalls:	rot
Kristallabmessungen:	ca. 0,04 x 0,04 x 1,2 cm ³
relative Molmasse:	251,8 g/mol
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>Pnma</i>
Gitterkonstanten:	a = 20,897(4) Å; b = 3,7654(8) Å; c = 3,9715(8) Å
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	312,49 Å ³
Röntgendichte:	5,35 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-31 ≤ h ≤ 31, -5 ≤ k ≤ 5, -6 ≤ l ≤ 6
Messbereich (2θ):	8 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 9 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	11,05
gemessene Reflexe:	3104 (davon berücksichtigt: 3095)
unabhängige Reflexe:	619 (davon 455 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1581 (σ = 0,1042)
Schwächungskoeffizient:	13,48 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000000
max. / min. Transmission:	0,2084; 0,1508
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 3,09 e ⁻ /Å ³ ; - 2,56 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,61 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0786·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	26
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0645 (455 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1597

Tabelle 4.1: Einzelheiten der Strukturbestimmung von NbO₂I

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Nb	4c	0,43331(7)	1/4	0,9451(3)	0,0153(4)	1
O1	4c	0,4267(5)	1/4	0,497(2)	0,017(2)	1
O2	4c	0,4673(5)	3/4	0,003(3)	0,018(2)	1
I	4c	0,17545(5)	1/4	0,5008(3)	0,0204(3)	1

Tabelle 4.2: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) und Besetzungsfaktoren von NbO_2I

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb	0,0205(6)	0,0109(7)	0,0145(6)	0	0,0003(4)	0
O1	0,015(4)	0,018(6)	0,017(5)	0	-0,002(3)	0
O2	0,018(5)	0,011(6)	0,025(5)	0	-0,008(3)	0
I	0,0213(5)	0,0150(6)	0,0250(5)	0	-0,0004(3)	0

Tabelle 4.3: Anisotrope Temperaturfaktoren (in \AA^2) von NbO_2I

NbO_2I – Ausgewählte Abstände und Winkel						
Abstände:						
Nb – O1:	1,784(9) \AA	2,197(10) \AA	O2 – O2:	2,327(14) \AA		
Nb – O2:	2,025(4) \AA	2,087(11) \AA	O1 – O2:	2,848(14) \AA	2,881(14) \AA	2,974(14) \AA
Nb – I:	2,960(1) \AA			2,976(14) \AA		
O1 – I:	3,462(7)	3,479(7) \AA	I – I:	3,765(3) \AA	3,971(3) \AA	4,147(3) \AA
Winkel:						
O1-Nb-O1:	171,9(7)°		I-Nb-I:	79,01(5)°		
O1-Nb-O2:	100,1(5)°		Nb-O1-Nb:	171,9(7)°		
O1-Nb-I:	90,8(3)°					
O2-Nb-I:	70,7(3)°					

Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände und Winkel im NbO_2I

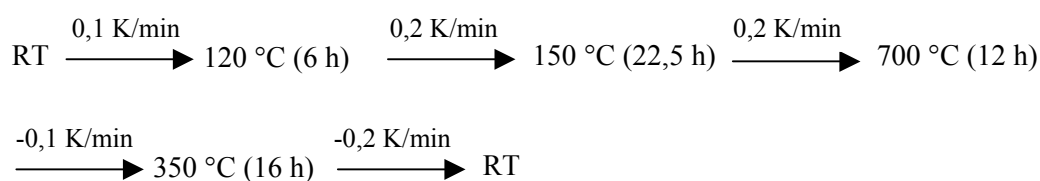
4.2.2 NbOI₃

Zusätzlich zu dem im vorigen Kapitel beschriebenen NbO₂I konnten im System Niob-Sauerstoff-Iod Einkristalle der Verbindung NbOI₃ erhalten und röntgenographisch untersucht werden.

NbOI₃ findet in der Literatur bereits Erwähnung, wobei mehrfach Untersuchungen in der Gasphase, wie zum Beispiel Messung der Bildungsenthalpie^[177], Infrarotspektroskopie^[178] oder Elektronenbeugungs-Experimente^[179] durchgeführt wurden. Außerdem nahmen H. Schäfer und R. Gerken^[180] 1962 von dieser Verbindung ein Debyeogramm auf. Daten einer röntgenographischen Strukturanalyse anhand von Einkristallen sind den Veröffentlichungen nicht zu entnehmen.

4.2.2.1 Darstellung

Ursprüngliches Ziel war die Synthese von CsNbOI₄. Bei der Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus 0,1734 g (0,667 mmol) Cäsiumiodid, 0,0355 g (0,134 mmol) Niobpentaoxid, 0,0371 g (0,399 mmol) Niob und 0,2545 g (1,003 mmol) Iod bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 700 °C wurden dabei Einkristalle der Verbindung NbOI₃ erhalten. Es wurde das folgende Temperaturprogramm (N) verwendet.



4.2.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung NbOI₃ kristallisiert als schwarze Nadeln in der monoklinen Raumgruppe C2 mit den Gitterkonstanten $a = 14,624(3) \text{ Å}$, $b = 3,9905(8) \text{ Å}$, $c = 12,602(3) \text{ Å}$ und $\beta = 120,24(3)^\circ$. Das strukturbestimmende Motiv ist wie im NbOCl₃ (Kapitel 4.1.2) eine über Sauerstoffatome spitzenverknüpfte Kette aus Oktaedern, die zusätzlich über Halogenatome zu einer Oktaederdoppelkette kantenverknüpft ist. Wie auch in dieser Struktur sind beim NbOI₃

die Oktaederdoppelketten entlang einer Achse parallel zueinander gepackt und die benachbarten Ketten in dieser Richtung so gegeneinander verschoben, dass die Chloratome der einen Kette auf der gleichen Höhe wie die Sauerstoffatome der anderen zu liegen kommen. Der Unterschied der Strukturen besteht lediglich in der Art der Anordnung der parallelen Ketten zueinander. Während in der Struktur des NbOCl_3 benachbarte Ketten um 90° gegeneinander verdreht sind, liegen die Oktaederdoppelketten im NbOI_3 parallel nebeneinander (Abbildung 4.18).

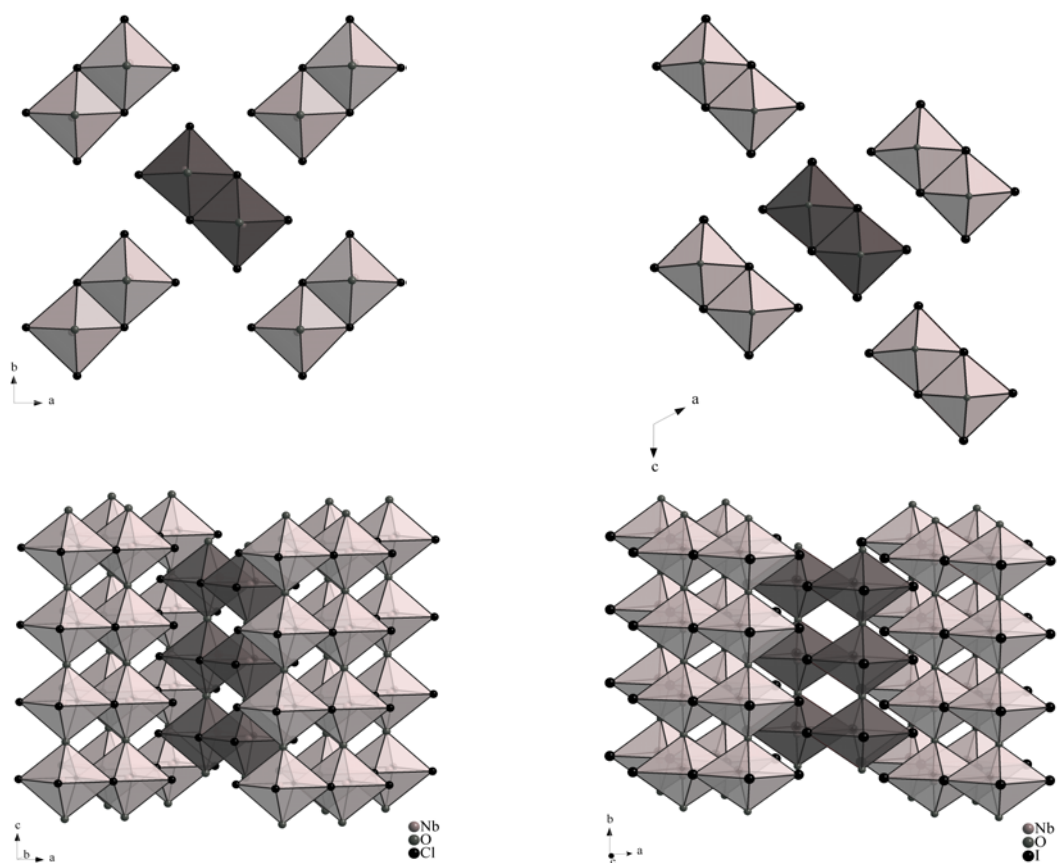


Abbildung 4.18: Gegenüberstellung von NbOCl_3 (links) und NbOI_3 (rechts)

4.2.2.3 Kristalldaten

Nach der Umsetzung in einer Quarzampulle wurde aus dem Ansatz eine schwarze Nadel ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Anhand der aufgenommenen Daten konnte eine Strukturlösung erhalten und eine Verfeinerung durchgeführt werden. Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind den Tabellen 4.5 bis 4.8 zu entnehmen.

NbOI₃ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Nadel
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,05 x 0,05 x 0,55 cm ³
relative Molmasse:	489,6 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2
Gitterkonstanten:	a = 14,624(3) Å; b = 3,9905(8) Å; c = 12,602(3) Å β = 120,24(3)°
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	635,30 Å ³
Röntgendichte:	5,12 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-5 ≤ h ≤ 5, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Messbereich (2θ):	7 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 5 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	7,10
gemessene Reflexe:	4007 (davon berücksichtigt: 4005)
unabhängige Reflexe:	2095 (davon 1073 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,0743 (σ = 0,0989)
Schwächungskoeffizient:	32,69 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,007723
max. / min. Transmission:	0,1126; 0,0035
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 3,35 e ⁻ /Å ³ ; - 3,21 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,70 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.1000·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	47
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0723 (1073 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,2307

Tabelle 4.5: Einzelheiten der Strukturbestimmung von NbOI₃

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Nb	4c	0,6244(2)	0,3805(7)	0,1968(2)	0,0428(7)	1
O	4c	0,622(1)	0,948(7)	0,191(1)	0,045(4)	1
I1	4c	0,3959(1)	0,4515(7)	0,0449(1)	0,0456(5)	1
I2	4c	0,6079(1)	0,4419(8)	0,3972(1)	0,0506(5)	1
I3	4c	0,8336(1)	0,4427(7)	0,2911(2)	0,0519(5)	1

Tabelle 4.6: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von NbOI₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb	0,043(1)	0,040(2)	0,041(1)	0,0007(9)	0,0180(8)	0,0009(9)
O	0,051(8)	0,03(1)	0,048(8)	0,00(2)	0,024(7)	-0,00(1)
I1	0,0448(7)	0,046(1)	0,0428(7)	-0,000(1)	0,0195(5)	0,01(1)
I2	0,0570(9)	0,049(1)	0,0457(8)	0,000(1)	0,0256(6)	-0,001(1)
I3	0,0457(8)	0,050(1)	0,0547(9)	-0,001(1)	0,0217(6)	-0,001(1)

Tabelle 4.7: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von NbOI₃

NbOI ₃ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände:			
Nb – O:	1,73(3) Å / 2,27(3) Å	I1 – I2:	3,932(4) Å
Nb – I1:	2,910(3) Å	I1 – I3:	3,744(2) Å
Nb – I2:	2,667(3) Å	I2 – I3:	4,139(3) Å
Nb – I3:	2,677(3) Å	I1 – O:	3,476(5) Å
Winkel:			
O-Nb-O:	176,5(9)°	I1-Nb-I3:	163,7(1)°
O-Nb-I1:	94,3(5)°		
O-Nb-I2:	96,8(5)°		
O-Nb-I3:	96,3(6)°		

Tabelle 4.8: Ausgewählte Abstände und Winkel im NbOI₃

4.2.3 KWOI_4 und RbWOI_4

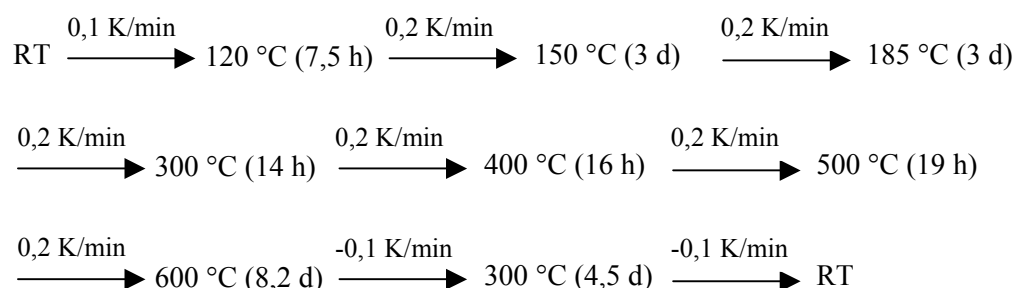
Das ursprüngliche Ziel war die Synthese von weiteren Enneahalogenodimetallaten mit Wolfram als Übergangsmetall. Dabei gelang es in dem System Alkalimetall-Wolfram-Sauerstoff-Iod im Verlauf der Arbeit zwei neue quarternäre Wolframoxidiodide darzustellen. Bei diesen handelt es sich um die beiden isotypen Verbindungen KWOI_4 und RbWOI_4 .

In der Literatur sind in der sechsten Nebengruppe ähnliche Verbindungen des Molybdäns bekannt. Ein Beispiel ist KMoOCl_4 ^[181], in dessen Struktur quadratisch-pyramidale MoOCl_4 -Einheiten über Mo-Cl-Kontakte unendliche Zickzack-Ketten bilden. Ein weiteres Beispiel ist $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ ^[182], in dem verzerrte MoO_2Cl_4 -Oktaeder über Sauerstoffatome zu Ketten spitzenverknüpft sind. Im Unterschied zu den im Folgenden vorgestellten AWOI_4 -Verbindungen stehen die Oktaeder einer Kette ekliptisch übereinander, so wie es auch beim WOCl_4 der Fall ist.

4.2.3.1 Darstellung

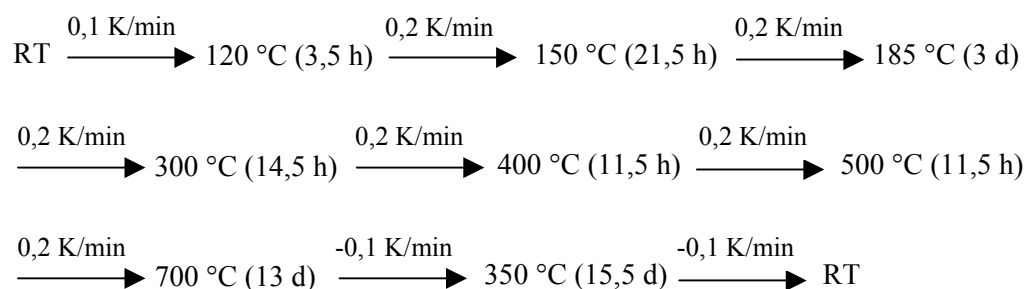
KWOI_4

Einkristalle der Verbindung KWOI_4 bildeten sich bei der Umsetzung von 0,1119 g (0,666 mmol) Kaliumiodid mit 0,0826 g (0,446 mmol) Wolfram, 0,0519 g (0,223 mmol) Wolframtrioxid und 0,2544 g (1,004 mmol) Iod bei einer Maximaltemperatur von 600 °C. Die Mischung wurde in einer evakuierten Quarzampulle unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N) zur Reaktion gebracht.



RbWOI₄

Bei der Umsetzung von 0,1342 g (0,632 mmol) Rubidiumiodid mit 0,0580 g (0,315 mmol) Wolfram, 0,0680 g (0,293 mmol) Wolframdioxid und 0,2404 g (0,315 mmol) Iod bei einer Maximaltemperatur von 700 °C entstanden Einkristalle der Verbindung RbWOI₄. Die Reaktionsmischung wurde in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und unter Verwendung des folgenden Temperaturprogramms (N) umgesetzt.

**4.2.3.2 Strukturbeschreibung**

Die Verbindungen KWOI₄ und RbWOI₄ kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von schwarzen Nadeln. Die Gitterkonstanten der Kaliumverbindung betragen $a = 8,951(2) \text{ Å}$, $b = 14,703(3) \text{ Å}$, $c = 7,766(2) \text{ Å}$ mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 103,42(3)^\circ$. Für RbWOI₄ wurden $a = 9,259(1) \text{ Å}$, $b = 14,761(2) \text{ Å}$, $c = 7,7652(8) \text{ Å}$ und $\beta = 104,27(2)^\circ$ bestimmt. Ebenso wie beim WOCl₄ ist bei den AWOI₄-Verbindungen Wolfram oktaedrisch von vier Halogen- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Oktaeder bilden über Sauerstoffatome spitzenverknüpfte Ketten. Ein Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht in der Anordnung der spitzenverknüpften Oktaeder. Während im WOCl₄ die Oktaeder ekliptisch zueinander angeordnet sind, liegen diese im AWOI₄-Typ um 45° gegeneinander verdreht vor. Des Weiteren sind im WOCl₄ die Ketten in der ab-Ebene zueinander „parallel“ angeordnet, während die Ketten beim AWOI₄-Typ in dieser Ebene „dichtest gepackt“ sind. In Abbildung 4.19 ist die ternäre Verbindung links und die quarternäre rechts anhand vom KWOI₄ dargestellt. In den oberen beiden Abbildungen werden die Verbindungen entlang der c-Achse betrachtet, zu der die Ketten parallel angeordnet sind. Bei den unteren beiden Bildern ist die Blickrichtung entlang der b-Achse. In den quarternären Phasen besetzen die Alkalimetalle Lücken zwischen den Ketten.

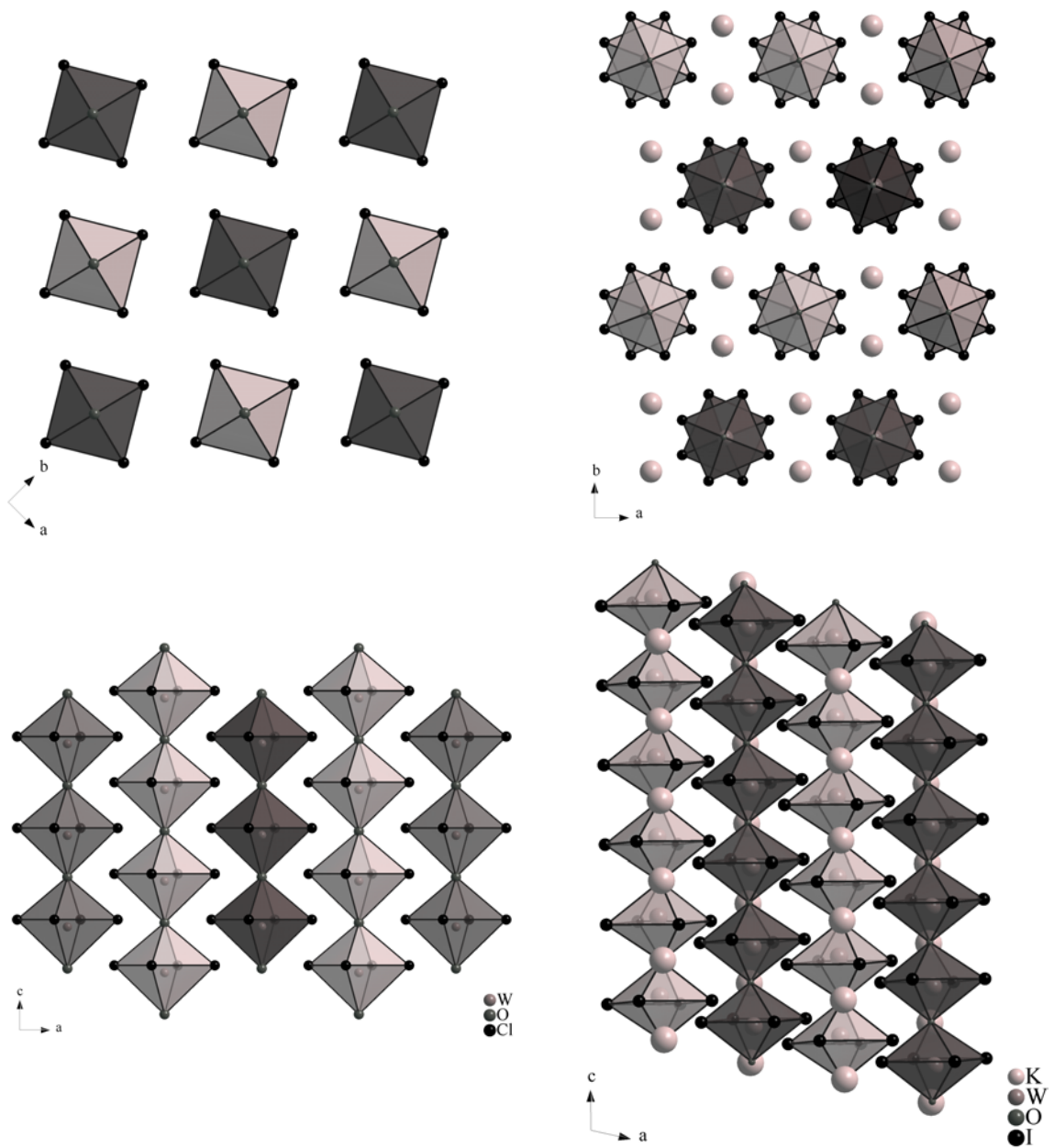
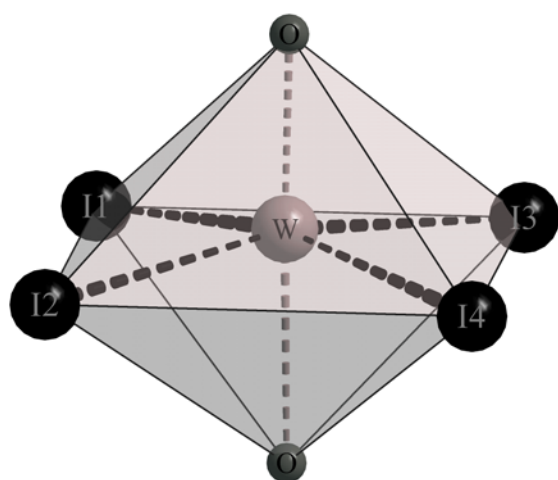


Abbildung 4.19: Gegenüberstellung von WOCl_4 (links) und KWol_4 (rechts)

Koordination in der AWOI_4 -Struktur

In der Struktur der AWOI_4 -Verbindungen sind sieben verschiedene Atompositionen besetzt, wobei vier Iod-Lagen und je eine Position für jedes weitere vertretene Element existieren. Dabei werden ausschließlich allgemeine Lagen besetzt (Tabellen 4.10 und 4.14).

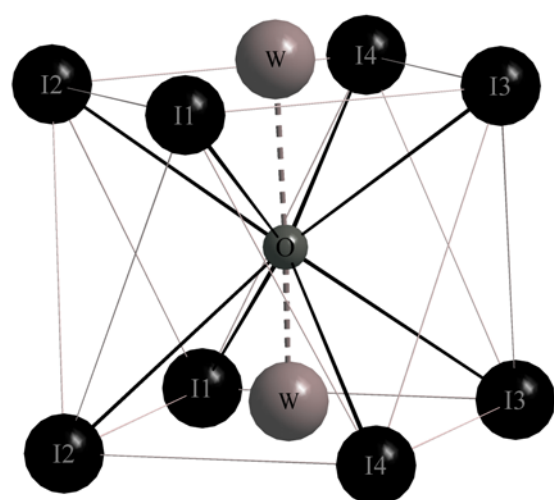
Die Koordination des Wolframs entspricht einem unregelmäßig gestauchten Oktaeder, in dem zwei trans-ständige Ecken von Sauerstoffatomen besetzt sind. Ihre Abstände vom zentralen Wolfram betragen für die Kaliumverbindung 1,76(1) bzw. 2,12(1) Å und für die Rubidiumverbindung 1,72(1) bzw. 2,16(1) Å. Die vier Iodatome befinden sich in einer Ebene um das Wolfram. Die jeweiligen Abstände sind Abbildung 4.20 zu entnehmen.



Abstände:		KWOI_4	RbWOI_4	
W-O	1x	1,76(1) Å	1,72(1) Å	oben
W-O	1x	2,12(1) Å	2,16(1) Å	unten
W-I1	1x	2,735(5) Å	2,723(2) Å	
W-I2	1x	2,737(1) Å	2,736(1) Å	
W-I3	1x	2,738(1) Å	2,754(5) Å	
W-I4	1x	2,741(2) Å	2,739(1) Å	

Abbildung 4.20: Koordination des Wolframs in der AWOI_4 -Struktur

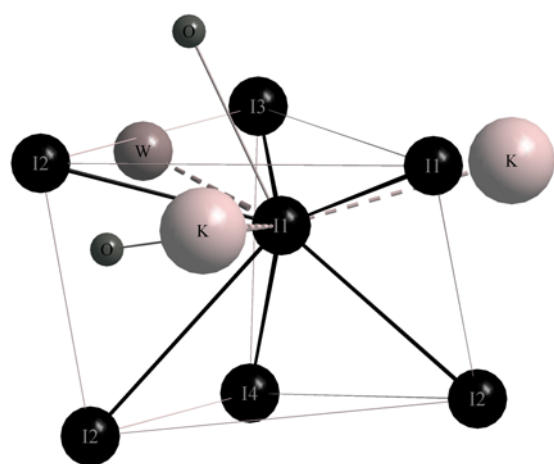
Sauerstoff wird in Form eines quadratischen Antiprismas von Iod umgeben. Zusätzlich ist es linear von Wolfram koordiniert. Dabei sitzen die Wolframatomknapp ober- bzw. unterhalb der Vierecksfläche des quadratischen Antiprismas. Die Abstände sind in Abbildung 4.21 angegeben.



Abstände:		KWOI ₄	RbWOI ₄	
O-W	1x	1,76(1) Å	1,71(1) Å	unten
O-W	1x	2,12(1) Å	2,16(1) Å	oben
O-I1	1x	3,28(2) Å	3,324(8) Å	oben
O-I2	1x	3,30(3) Å	3,31(1) Å	oben
O-I3	1x	3,27(6) Å	3,31(3) Å	oben
O-I4	1x	3,29(2) Å	3,281(9) Å	oben
O-I1	1x	3,42(2) Å	3,337(10) Å	unten
O-I2	1x	3,44(6) Å	3,42(3) Å	unten
O-I3	1x	3,38(3) Å	3,36(2) Å	unten
O-I4	1x	3,40(2) Å	3,415(8) Å	unten

Abbildung 4.21: Koordination des Sauerstoffs in der AWOI₄-Struktur

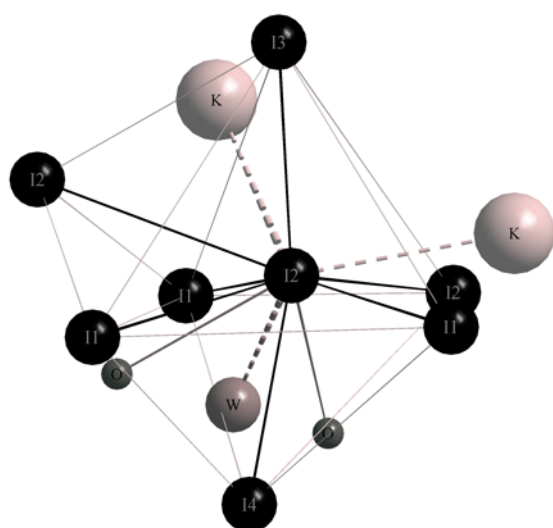
Im AWOI₄-Typ ist Iod (I1) stark verzerrt trigonal-prismatisch von Iodaten umgeben. Die Sauerstoffatome überkappen eine Dreiecks- und eine Vierecksfläche des Polyeders. Außerdem werden die anderen zwei Vierecksflächen von Kalium überkappt. Des Weiteren befindet sich ein Wolframatom zwischen den beiden Sauerstoffatomen an der Prismenkante zwischen den Iodaten I2 und I3. Aus Abbildung 4.22 können die Atomabstände entnommen werden.



Abstände:		KWOI ₄	RbWOI ₄
I1-I1	1x	4,32(5) Å	4,03(2) Å
I1-I2	1x	3,863(6) Å	3,854(3) Å
I1-I2	1x	4,32(4) Å	4,26(2) Å
I1-I2	1x	4,018(5) Å	4,098(2) Å
I1-I3	1x	3,83(2) Å	3,82(1) Å
I1-I4	1x	4,21(6) Å	4,17(3) Å
I1-O	1x	3,28(2) Å	3,324(8) Å
I1-O	1x	3,42(2) Å	3,337(10) Å
I1-W	1x	2,735(5) Å	2,723(2) Å
I1-A	1x	3,55(5) Å	3,66(3) Å
I1-A	1x	3,63(2) Å	3,699(8) Å

Abbildung 4.22: Koordination des Iods (I1) in der AWOI₄-Struktur

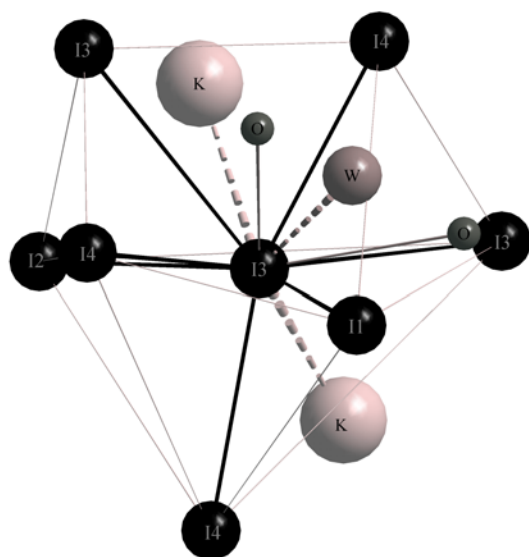
Die Koordination des Iods (I2) entspricht einem stark verzerrten überkappten Oktaeder aus Iodatomen. Dieses wird von zwei Sauerstoffatomen auf benachbarten Dreiecksflächen überkappt. Zwischen den beiden Sauerstoffatomen befindet sich Wolfram auf der Kante zwischen I1 und I4. Zu dem wird das Iod-Polyeder auf zwei benachbarten Flächen von Kalium überkappt. Die zugehörigen Abstände sind in Abbildung 4.23 dargestellt.



Abstände:		KWOI ₄	RbWOI ₄
I2-I1	1x	4,32(4) Å	4,26(2) Å
I2-I1	1x	3,863(6) Å	3,854(3) Å
I2-I1	1x	4,018(5) Å	4,098(2) Å
I2-I2	2x	4,386(1) Å	4,413(0) Å
I2-I3	1x	4,04(7) Å	4,22(4) Å
I2-I4	1x	3,82(2) Å	3,80(1) Å
I2-O	1x	3,30(3) Å	3,31(1) Å
I2-O	1x	3,44(6) Å	3,42(3) Å
I2-W	1x	2,74(3) Å	2,74(1) Å
I2-A	1x	3,62(2) Å	3,74(1) Å
I2-A	1x	3,67(4) Å	3,78(2) Å

Abbildung 4.23: Koordination des Iods (I2) in der AWOI₄-Struktur

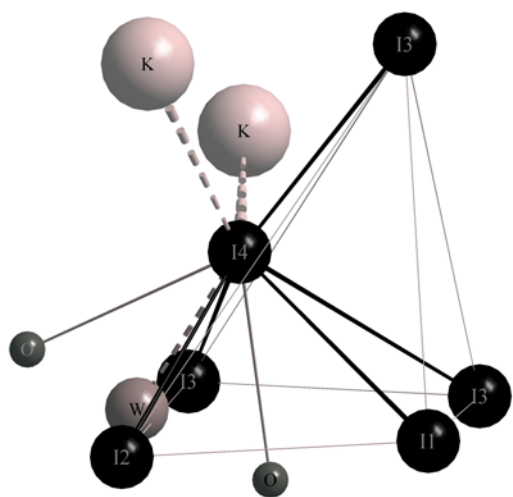
Um das Iod (I3) bildet sich im quarternären Oxidhalogenid ein aus Iod bestehendes stark verzerrtes Oktaeder, bei dem eine Spitze zu einer Doppelspitze aufgespalten ist. Ein Kaliumatom befindet sich über einer der Vierecksflächen der aufgespaltenen Spitze, während ein zweites über einer der Dreiecksflächen der regulären Seite des Polyeders sitzt. Die zweite Vierecksfläche des Iod-Polyeders wird von einem Sauerstoffatom überkappt. Ein weiteres ist über einer Dreiecksfläche in Nachbarschaft zur Doppelspitze lokalisiert. Ein Wolframatom ist auf der Polyederkanten zwischen I1 und I4 positioniert. Die dazugehörigen Abstände sind in Abbildung 4.24 aufgeführt.



Abstände:		KWOI ₄	RbWOI ₄
I3-I1	1x	3,83(2) Å	3,82(1) Å
I3-I2	1x	4,04(7) Å	4,22(4) Å
I3-I3	2x	4,385(1) Å	4,42(1) Å
I3-I4	1x	3,882(6) Å	3,926(3) Å
I3-I4	1x	4,33(4) Å	4,31(2) Å
I3-I4	1x	4,027(5) Å	4,160(2) Å
I3-O	1x	3,38(3) Å	3,36(2) Å
I3-O	1x	3,27(6) Å	3,31(3) Å
I3-W	1x	2,738(10) Å	2,754(5) Å
I3-A	1x	3,61(2) Å	3,696(9) Å
I3-A	1x	3,68(4) Å	3,86(2) Å

Abbildung 4.24: Koordination des Iods (I3) in der AWOL₄-Struktur

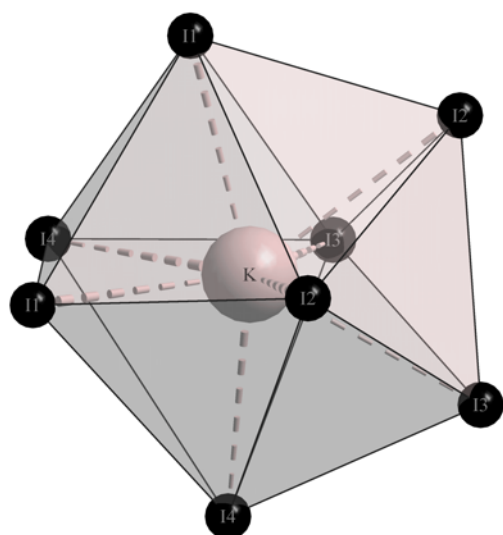
Iod (I4) bildet zusammen mit vier Iodatomen ein unregelmäßiges Polyeder, das von einem weiteren Iodatom (I3) überkappt ist. Auf einer der Polyederkanten der viereckigen Fläche befindet sich ein Wolframatom zwischen I2 und I3. Zwei Kaliumatome bilden zusammen mit einem Sauerstoffatom eine dreieckige Grundfläche, die zusammen mit dem I4 eine trigonale Pyramide ergeben. Diese Grundfläche ist gegen eine der Dreiecksflächen der tetragonalen Pyramide so stark verdreht, dass sie annähernd auf Lücke stehen (Abbildung 4.25).



Abstände:		KWOI ₄	RbWOI ₄
I4-I1	1x	4,21(6) Å	4,17(3) Å
I4-I2	1x	3,82(2) Å	3,80(1) Å
I4-I3	1x	3,882(6) Å	3,926(3) Å
I4-I3	1x	4,33(4) Å	4,31(2) Å
I4-I3	1x	4,027(5) Å	4,160(2) Å
I4-O	1x	3,29(2) Å	3,281(9) Å
I4-O	1x	3,40(2) Å	3,415(8) Å
I4-W	1x	2,741(2) Å	2,739(1) Å
I4-A	1x	3,54(5) Å	3,63(3) Å
I4-A	1x	3,63(1) Å	3,742(4) Å

Abbildung 4.25: Koordination des Iods (I4) in der AWOL₄-Struktur

Im AWOI_4 -Typ ist das Alkalimetall in Form eines verzerrten Dodekaeders von Iodatomen umgeben. Die Kalium-Iod-Abstände variieren im Polyeder von 3,54(5) bis 3,68(4) Å. Die Rubidium-Iod-Abstände liegen im Bereich von 3,63(3) bis 3,86(2) Å. Im Einzelnen sind die Abstände in Abbildung 4.26 aufgeführt.



Abstände:		KWOI_4	RbWOI_4
A-I1	1x	3,55(5) Å	3,66(3) Å
A-I1	1x	3,63(2) Å	3,699(8) Å
A-I2	1x	3,62(2) Å	3,74(1) Å
A-I2	1x	3,67(4) Å	3,78(2) Å
A-I3	1x	3,68(4) Å	3,86(2) Å
A-I3	1x	3,61(2) Å	3,696(9) Å
A-I4	1x	3,633(1) Å	3,742(4) Å
A-I4	1x	3,544(5) Å	3,63(3) Å

Abbildung 4.26: Koordination des Kaliums bzw. des Rubidiums in der AWOI_4 -Struktur

4.2.3.3 Kristalldaten

Aus jedem der Ansätze wurde nach der Umsetzung eine schwarze Nadel ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Anhand der aufgenommenen Daten konnte in beiden Fällen eine Strukturlösung erhalten und eine Verfeinerung durchgeführt werden. Einzelheiten der Strukturbestimmungen sowie ausgewählte Winkel und Abstände sind den Tabellen 4.9 bis 4.16 zu entnehmen.

KWOI₄

KWOI₄ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Nadel
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,03 x 0,03 x 0,5 cm ³
relative Molmasse:	746,6 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten:	a = 8,951(2) Å; b = 14,703(3) Å; c = 7,766(2) Å β = 103,42(3)°
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	994,25 Å ³
Röntgendichte:	4,99 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -9 ≤ l ≤ 9
Messbereich (2θ):	5 - 56°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	90 Aufnahmen à 5 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	6,08
gemessene Reflexe:	8494 (davon berücksichtigt: 8330)
unabhängige Reflexe:	2279 (davon 1334 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1016 (σ = 0,0948)
Schwächungskoeffizient:	24,38 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000000
max. / min. Transmission:	0,9883; 0,7601
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 2,02 e ⁻ /Å ³ ; - 1,57 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,45 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0396·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	65
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0517 (1334 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1005

Tabelle 4.9: Einzelheiten der Strukturbestimmung von KWOI₄

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
K	4e	0,2397(5)	0,6152(3)	0,4897(7)	0,055(1)	1
W	4e	0,25924(7)	0,24913(8)	0,22093(8)	0,0259(2)	1
O	4e	0,256(1)	0,2451(7)	0,993(1)	0,035(2)	1
I1	4e	0,3736(1)	0,42183(8)	0,2779(2)	0,0404(3)	1
I2	4e	0,5489(1)	0,18069(9)	0,3427(2)	0,0392(3)	1
I3	4e	0,9693(1)	0,31927(9)	0,1741(2)	0,0401(3)	1
I4	4e	0,1462(1)	0,07707(8)	0,2391(2)	0,0408(3)	1

Tabelle 4.10: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von KWOI₄

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K	0,049(2)	0,053(2)	0,067(3)	0,006(2)	0,022(2)	0,000(2)
W	0,0332(3)	0,0258(3)	0,0197(3)	-0,0004(4)	0,0081(2)	-0,0006(3)
O	0,041(6)	0,033(6)	0,030(7)	0,007(8)	0,006(4)	0,000(8)
I1	0,0523(7)	0,0275(6)	0,0420(7)	-0,0026(5)	0,0122(5)	-0,0055(5)
I2	0,0363(6)	0,0418(7)	0,0398(7)	-0,0015(5)	0,0094(5)	0,0077(5)
I3	0,0366(6)	0,0435(7)	0,0406(7)	-0,0023(5)	0,0103(5)	0,0072(5)
I4	0,0536(7)	0,0284(6)	0,0414(7)	-0,0030(5)	0,0129(5)	-0,0082(5)

Tabelle 4.11: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von KWOI₄

KWOI ₄ – Ausgewählte Abstände und Winkel						
Abstände:						
W – O:	1,76(1) Å	2,12(1) Å	K – I3:	3,68(4) Å	3,61(2) Å	
W – I1:	2,735(2) Å		K – I4:	3,63(1) Å	3,54(5) Å	
W – I2:	2,737(1) Å		I1 – I1:	4,32(5) Å		
W – I3:	2,738(1) Å		I1 – I2:	3,863(6) Å	4,32(4) Å	4,018(5) Å
W – I4:	2,741(2) Å		I1 – I3:	3,83(2) Å		
I1 – O:	3,28(2) Å	3,42(2) Å	I1 – I4:	4,21(6) Å		
I2 – O:	3,30(3) Å	3,44(6) Å	I2 – I2:	4,386(1) Å		
I3 – O:	3,27(6) Å	3,38(4) Å	I2 – I3:	4,04(7) Å		
I4 – O:	3,29(2) Å	3,40(2) Å	I2 – I4:	3,82(2) Å		
K – I1:	3,55(5) Å	3,63(2) Å	I3 – I3:	4,385(1) Å		
K – I2:	3,62(2) Å	3,67(4) Å	I3 – I4:	3,882(6) Å	4,33(4) Å	4,027(5) Å
Winkel:						
O-W-O:	178,1(6)°			W-O-W:	175,4(6)°	
O-W-I1:	96,5(4)°			I2-O-I2:	81,2(1)°	
O-W-I2:	97,5(3)°					
I1-W-I3:	88,83(5)°					

Tabelle 4.12: Ausgewählte Abstände und Winkel im KWOI₄

RbWOI₄

RbWOI₄ - Daten zur Strukturbestimmung	
Kristallform:	Nadel
Farbe des Kristalls:	schwarz
Kristallabmessungen:	ca. 0,05 x 0,05 x 0,4 cm ³
relative Molmasse:	919,7 g/mol
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten:	a = 9,259(1) Å; b = 14,761(2) Å; c = 7,7652(8) Å β = 104,27(2)°
Anzahl der Formeleinheiten:	4
Zellvolumen:	1028,52 Å ³
Röntgendichte:	5,12 g/cm ³
Röntgenstrahlung:	Mo K _α (IPDS); Graphit-Monochromator
Messbereich (hkl):	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14
Messbereich (2θ):	7 - 66°
Messtemperatur:	23 °C
Mess- bzw. Scanmodus:	100 Aufnahmen à 4 Minuten bei 2° φ-Inkrement
Mittleres I/σ(I)-Verhältnis:	4,68
gemessene Reflexe:	14257 (davon berücksichtigt: 14048)
unabhängige Reflexe:	3453 (davon 1636 mit I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur:	numerisch; Äquivalent-Methode
Interner Standard:	0,1392 (σ = 0,1160)
Schwächungskoeffizient:	48,58 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient:	0,000145
max. / min. Transmission:	0,0516; 0,0078
Strukturlösung:	direkte Methoden / Shelxtl 97
Verfeinerung:	Shelxtl 97
Restelektronendichte:	+ 2,19 e ⁻ /Å ³ ; - 1,95 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,46 e ⁻ /Å ³)
Wichtungsfunktion:	1/[σ ² (F _o ²)+(0.0638·P) ² +0.00·P] mit P = (Max(F _o ² ,0)+2·F _c ²)/3
Zahl der Parameter:	65
R-Werte:	R ₁ (F) = 0,0605 (1636 Reflexe mit I > 2σ(I)) wR ₂ (I) = 0,1580

Tabelle 4.13: Einzelheiten der Strukturbestimmung von RbWOI₄

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
Rb	4e	0,2153(3)	0,6139(2)	0,4605(4)	0,0616(6)	1
W	4e	0,28288(7)	0,24842(5)	0,24304(9)	0,0303(2)	1
O	4e	0,280(1)	0,2470(7)	0,020(2)	0,032(2)	1
I1	4e	0,3960(2)	0,41916(8)	0,2986(2)	0,0431(3)	1
I2	4e	0,5629(1)	0,17891(9)	0,3694(2)	0,0441(3)	1
I3	4e	0,0018(1)	0,32156(9)	0,1919(2)	0,0445(3)	1
I4	4e	0,1737(2)	0,07718(9)	0,2614(2)	0,0451(3)	1

Tabelle 4.14: Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren (in Å²) und Besetzungsfaktoren von RbWOI₄

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb	0,044(1)	0,059(1)	0,085(2)	0,007(1)	0,024(1)	0,005(1)
W	0,0322(3)	0,0324(3)	0,0266(3)	-0,0008(3)	0,0080(2)	0,0002(3)
O	0,038(6)	0,032(5)	0,033(7)	-0,008(6)	0,020(5)	0,003(5)
I1	0,0490(7)	0,0347(6)	0,0449(8)	-0,0029(5)	0,0099(5)	-0,0058(5)
I2	0,0371(6)	0,0532(7)	0,0422(8)	-0,0012(6)	0,0101(5)	0,0083(5)
I3	0,0371(6)	0,0515(7)	0,0450(8)	0,0002(6)	0,0101(5)	0,0080(5)
I4	0,0525(7)	0,0396(6)	0,0428(8)	-0,0021(5)	0,0108(6)	-0,0068(5)

Tabelle 4.15: Anisotrope Temperaturfaktoren (in Å²) von RbWOI₄

RbWOI ₄ – Ausgewählte Abstände und Winkel						
Abstände:						
W – O:	1,72(1) Å	2,16(1) Å	Rb – I3:	3,86(2) Å	3,696(9) Å	
W – I1:	2,723(1) Å		Rb – I4:	3,742(4) Å	3,63(3) Å	
W – I2:	2,736(1) Å		I1 – I1:	4,03(2) Å		
W – I3:	2,754(1) Å		I1 – I2:	3,854(3) Å	4,26(2) Å	4,098(2) Å
W – I4:	2,739(2) Å		I1 – I3:	3,82(1) Å		
I1 – O:	3,324(8) Å	3,337(10) Å	I1 – I4:	4,17(3) Å		
I2 – O:	3,31(2) Å	3,42(3) Å	I2 – I2:	4,413(0) Å		
I3 – O:	3,31(3) Å	3,36(2) Å	I2 – I3:	4,22(4) Å		
I4 – O:	3,281(9) Å	3,415(8) Å	I2 – I4:	3,80(1) Å		
Rb – I1:	3,66(3) Å	3,699(8) Å	I3 – I3:	4,42(1) Å		
Rb – I2:	3,74(1) Å	3,78(2) Å	I3 – I4:	3,926(3) Å	4,31(2) Å	4,160(2) Å
Winkel:						
O-W-O:	178,1(6)°		W-O-W:	177,1(7)°		
O-W-I1:	94,6(4)°		I2-O-I2:	81,9(4)°		
O-W-I2:	97,8(4)°					
I1-W-I3:	88,44(5)°					

Tabelle 4.16: Ausgewählte Abstände und Winkel im RbWOI₄

5 Zusammenfassung

Hauptziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Enneahalogenodimetallate der Übergangsmetalle Titan, Vanadium und Chrom. Mit Hilfe der so erhaltenen Daten war es möglich, Untersuchungen an Systemen mit repulsiven Metall-Metall-Wechselwirkungen durchzuführen und diese mit Systemen mit attraktiven Wechselwirkungen zu vergleichen. Dabei konnten mit $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ drei neue $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen in einkristalliner Form dargestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus gelang es erstmals, von acht weiteren $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen mit $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten. Damit konnte der zur Verfügung stehende Datensatz exakter struktureller Parameter im Bereich der Systeme mit repulsiven Metall-Metall-Wechselwirkungen an wichtigen Stellen ergänzt werden. Mit Hilfe dieser Daten wurden, Tendenzen und Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Geometrie der Doppeloktaedereinheit (Abbildung 5.1) innerhalb der Gruppen mit bindenden bzw. nichtbindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen herausgearbeitet. Im zweiten Schritt wurden diese miteinander verglichen und prinzipielle bzw. graduelle Unterschiede aufgezeigt.

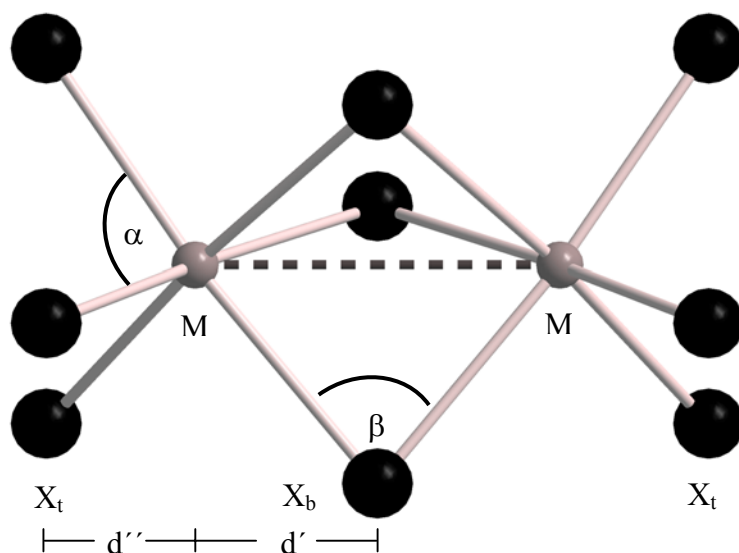


Abbildung 5.1: Relevante geometrische Parameter im M_2X_9 -Doppeloktaeder

Zunächst konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der geometrischen Parameter des M_2X_9 -Doppeloktaeders Systeme mit bindenden und nichtbindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen qualitativ unterschieden werden können. Dazu eignen sich in erster Linie der Winkel β ($M-X_b-M$) und der Wert für d'/d'' , während die Aussagekraft des Winkels α aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede zwischen bindenden und nichtbindenden Verbindungen gering bleibt. Der Nachteil bei Verwendung dieser Parameter besteht allerdings darin, dass sie eine Abhängigkeit von der die Übergangsmetallatome umgebenden Matrix zeigen.

Mit der Einführung der Parameter k_1 (Verhältnis des mittleren M-X-Abstandes zum M-M-Abstand), k_2 (Verhältnis $M-X_t / M-X_b$), k_3 (Verhältnis X_b-X_b / X_t-X_t) und k_4 (Verhältnis Höhe des Doppeloktaeders zum mittleren X-X-Abstand) wurden, die Metall-Metall-Wechselwirkungen halogen- bzw. alkalimetallunabhängig betrachtet. Quantitative Aussagen lässt allerdings nur k_3 zu, mit dem zumindest in bindenden Systemen, die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkung abgeschätzt werden kann, während die k_3 -Werte bei den nichtbindenden Enneahalogenodimetallaten sehr eng zusammen liegen und eine Quantifizierung nicht sinnvoll ist. Die Parameter k_1 , k_2 und k_4 liefern „halbquantitative“ Trends, die eine Unterscheidung bindend / nichtbindend ermöglichen.

Interessant ist die Beobachtung, dass das Doppeloktaeder bei Systemen mit bindenden und bei denen mit nichtbindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen auf eine Variation des Alkalimetalls vollkommen unterschiedlich reagiert. Während sich das Doppeloktaeder mit repulsiven Metall-Metall-Wechselwirkungen bei Vergrößerung des Alkalimetalls bei gleichbleibenden Winkeln „aufbläht“, hat die Zunahme des Alkalimetallradius in bindenden Systemen eine Streckung der Einheit bei gleichbleibenden M-X-Abständen zur Folge. Es ist also möglich, bindende und nichtbindende Systeme anhand dieser Abhängigkeit zu unterscheiden.

Insgesamt zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass quantitative Aussagen über die Stärke von Metall-Metall-Bindungen allein anhand dieser geometrischen Betrachtungsweise nur sehr bedingt möglich sind, während eine qualitative Unterscheidung sehr zuverlässig ist.

Zur weiteren Charakterisierung der synthetisierten Enneahalogenodimetallate wurden zunächst phasenreine Proben dargestellt und IR-, Raman- sowie UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren wurden durch Vergleich mit der Literatur bzw. anhand von theoretischen Berechnungen ausgewertet und den IR- bzw. Raman-Banden die entsprechenden Schwingungen sowie den UV-Vis-Banden die zugehörigen elektronischen Absorptionen zugeordnet werden.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetalloxidhalogeniden. Dabei wurden mit NbO_2I und NbOI_3 zwei neue ternäre und mit KWOI_4 bzw. RbWOI_4 zwei neue quarternäre Verbindungen in einkristalliner Form dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. NbO_2I kristallisiert in einem völlig neuen Strukturtyp. Dieser lässt sich nahtlos in die Struktursystematik der Oxidhalogenide einreihen. Dabei liegen Schichten vor, in denen Oktaeder über Spitzen zu Ketten und diese über Kanten zu Schichten verknüpft sind. Jeweils zwei dieser Schichten sind wiederum um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben und bilden so isolierte Doppelschichten, in denen eine Kante jedes Oktaeders durch ein Sauerstoffatom der Nachbarschicht überkappt ist (Abbildung 5.2). Das Niob besitzt dabei die ungewöhnliche Koordinationszahl sieben.

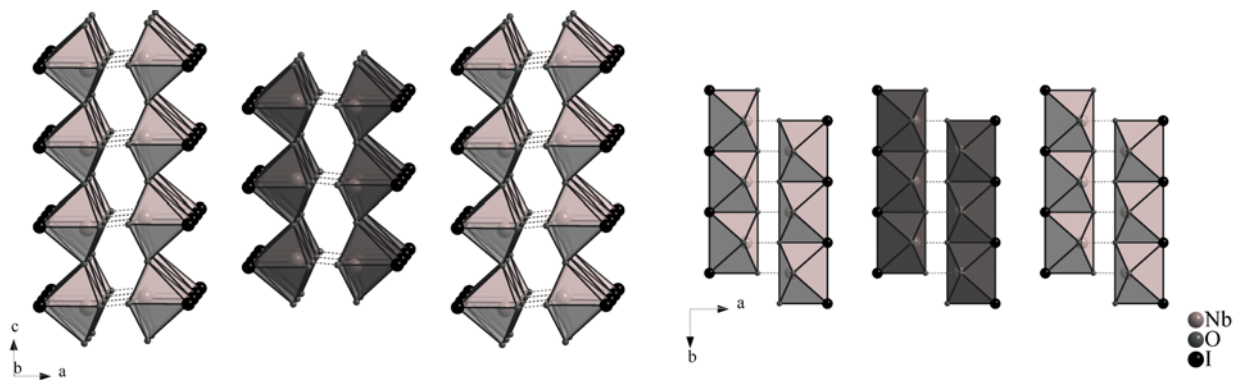


Abbildung 5.2: Anordnung der isolierten Doppelschichten im NbO_2I : Blickrichtung senkrecht zur c-Achse (links) bzw. entlang der c-Achse (rechts)

Im neuen Strukturtyp des NbOI_3 stellen, wie auch im NbOCl_3 -Typ, Doppelstränge aus über Sauerstoffatomen verknüpften $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{I}_6$ -Doppeloktaedern das strukturbestimmende Motiv dar. Die Doppelstränge liegen im NbOI_3 jedoch parallel nebeneinander (Abbildung 5.3), während sie im NbOCl_3 abwechselnd um 90° gegeneinander verdreht sind.

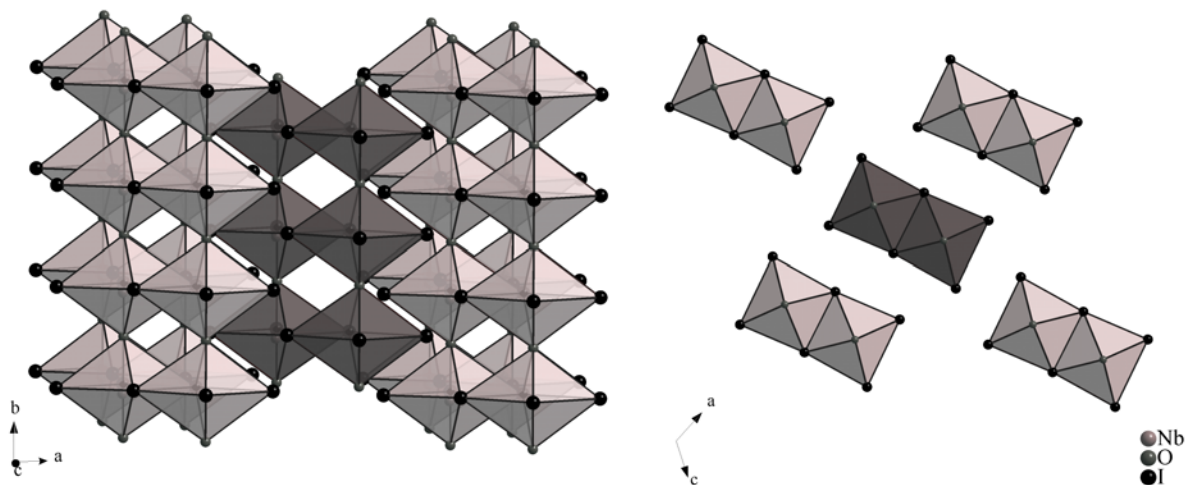


Abbildung 5.3: Anordnung der Doppelstränge im NbOI_3 : Blickrichtung senkrecht zur b -Achse (links) bzw. entlang der b -Achse (rechts)

Die Struktur der beiden isotypen quarternären Oxidiodide KWOI_4 und RbWOI_4 kann als eine Verzerrungs- und Auffüllungsvariante des WOCl_4 -Typs angesehen werden, bei der in den Ketten aus spitzenverknüpften WO_2I_4 -Oktaedern jeweils aufeinanderfolgende Oktaeder um 45° gegen-einander verdreht sind. Die Alkalimetalle sitzen in Lücken zwischen den Ketten.

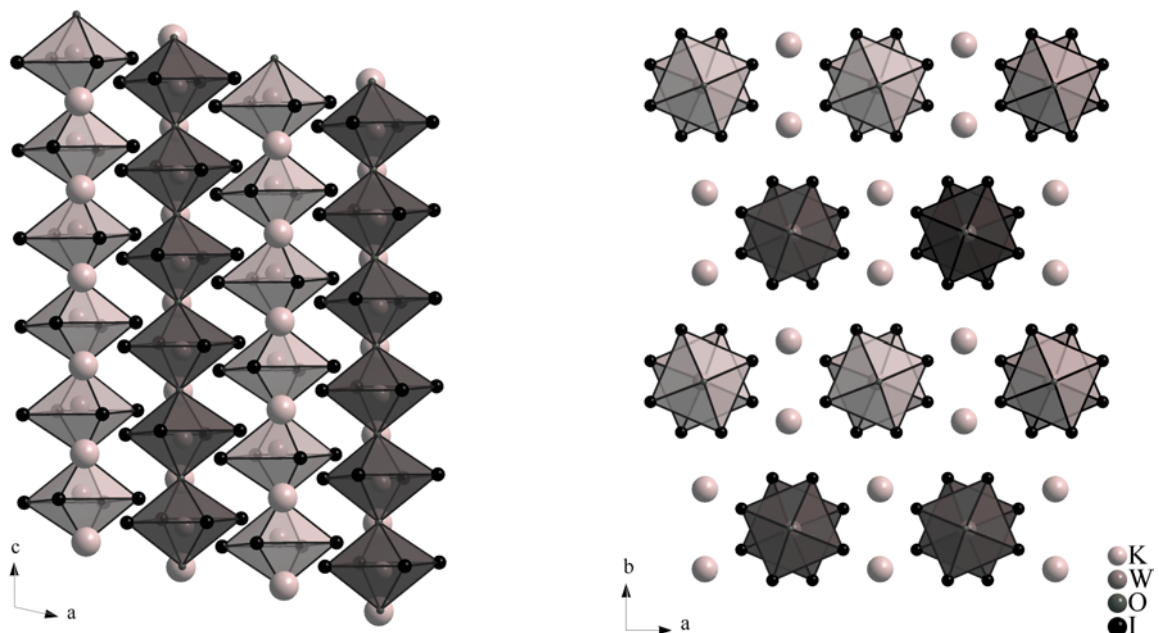


Abbildung 5.4: Anordnung der Oktaederketten im AWOI_4 am Beispiel von KWOI_4 : Blickrichtung entlang der b -Achse (links) bzw. senkrecht zur ab -Ebene (rechts)

6 Ausblick

Ein Schwerpunkt bei der Fortführung dieser Arbeit sind weitere physikalische Untersuchungen, vor allem magnetische Messungen, da hiermit Einblicke in die elektronischen Bindungsverhältnisse zu erhalten werden und somit die rein geometrische Betrachtungsebene verlassen wird. Erste orientierende Untersuchungen wurden bereits durchgeführt. Von besonderem Interesse sind dabei die Verbindungen des Vanadiums, da nur sehr wenige gut definierte Vanadium(III)-Verbindungen beschrieben sind.

Des Weiteren sollten die rein präparativ-experimentellen Untersuchungen durch zusätzliche theoretische Betrachtungen ergänzt werden. Hier bieten sich Gitterenergieberechnungen (z.B. MAPLE^[183]) oder Berechnungen der elektronischen Bandstruktur (LMTO^[184]) an.

Ein weiterer Ansatzpunkt für eine Fortführung dieser Arbeit liegt in der Synthese weiterer Enneahalogendimetallate, um die noch bestehenden Datenlücken zu füllen und vollständige Verbindungsreihen zu erhalten. Dadurch sind die strukturellen Verhältnisse noch besser zu interpretieren. Insbesondere die unerwartete Symmetrierniedrigung bei den Verbindungen $K_3Ti_2Cl_9$ und $K_3Ti_2Br_9$ ist hier von Interesse.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ternären und quaternären Oxidhalogeniden sind zur weiteren Charakterisierung physikalische Untersuchungen ein sinnvoller Ansatz. Dazu bieten sich zum Beispiel schwingungsspektroskopische sowie magnetische Messungen an. Außerdem sollten bisher noch unbekannte Verbindungen sowie neue Strukturtypen durch Variation der Edukte, Einwaagen und Reaktionsparameter zugänglich sein. Mit den so erhaltenen Daten wäre eine weitere Vervollständigung der Struktursystematik der Oxidhalogenide möglich.

7 Summary

The aim of this work was to synthesize and characterize new enneahalogenodimallates of the transition metals Titanium, Vanadium and Chromium in order to study the repulsive metal-metal interactions in these phases. Furthermore the received data were compared with systems showing attractive interactions.

Single crystals of three new compounds $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{I}_9$ and $\text{Rb}_3\text{Cr}_2\text{I}_9$ could be prepared and characterized by means of single crystal x-ray diffraction studies. Furthermore single crystals of eight $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -compounds with $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ were obtained for the first time and characterized by means of x-ray diffraction as well. Thus the available data set of exact structural parameters of systems with repulsive metal-metal interactions could be complemented favourably. With the received data, tendencies concerning the geometry of the double octahedron of systems displaying binding and nonbinding metal-metal interactions, respectively, could be shown. In a further step the tendencies of the two systems were compared and principal as well as gradual differences were indicated.

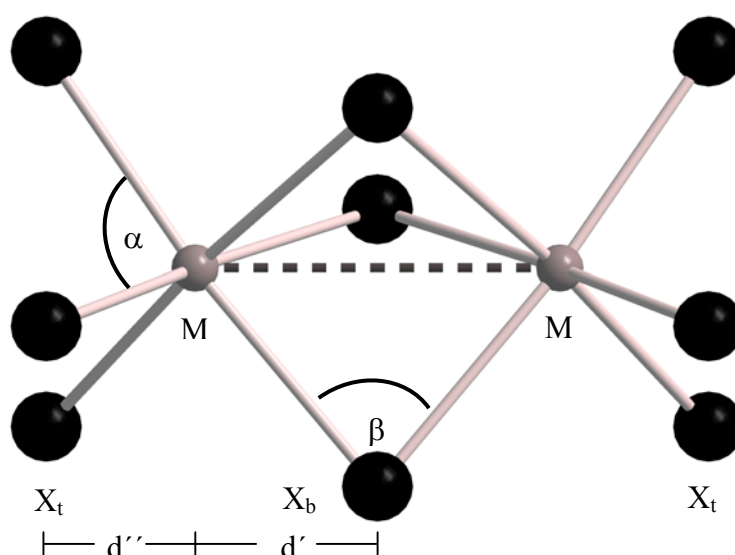


Figure 7.1: Relevant geometric parameters in a M_2X_9 -double octahedron

By the use of the geometrical parameters of the M_2X_9 double octahedra, it could be shown that binding and nonbinding systems can be qualitatively distinguished. For this purpose the

angle β (M-X_b-M) and the values for d'/d'' are primarily suitable whereas the angle α is less appropriate because the differences between binding and nonbinding systems are comparatively small. However it is of disadvantage that these geometric parameters are dependent on the matrix surrounding the transition metal.

By the introduction of the parameters k_1 (average M-X-distance to M-M-distance ratio), k_2 (M-X_t / M-X_b ratio), k_3 (X_b-X_b / X_t-X_t ratio) and k_4 (height of the double octahedron to the average X-X-distance ratio), the metal-metal interactions was evaluated independently from the halogen and the alkali metal. However quantitative statements can only be made for k_3 , upon which it is possible to estimate the strength of the metal-metal bonding at least in systems with binding metal-metal interactions. For systems with nonbinding interactions the k_3 -values are very close to one another and therefore not particular meaningful. The parameters k_1 , k_2 and k_4 only provide data to evaluate the metal-metal interactions in a “semiquantitative” way.

Another tool to distinguish between attractive and repulsive metal-metal interactions is provided by the fact that the double octahedra and the alkali metal interact differently in both systems. In systems with nonbinding metal-metal interactions the double octahedron expands with growing size of the alkali metal, whereas the angles α and β remain constant. In binding systems, however, bigger alkali metals cause an elongation of the double octahedron. As a result the angle β is enlarged while the M-X distances remain constant.

To sum up, it is evident that quantitative statements regarding the metal-metal interactions purely based on geometrical models are rather difficult, whereas qualitative assignments are very reliable.

For further characterization pure samples of the synthesized enneahalogenodimetallates were prepared and IR-, Raman- and UV-Vis-measurements were performed. The obtained spectra could be evaluated by means of comparison with literature values and theoretical calculations, respectively. It was possible to correlate the observed IR and Raman bands with the corresponding vibrations and the UV-Vis absorptions with the respective electronic excitations.

A further aspect of this work was the synthesis and characterization of transition metal oxidehalides. With NbO₂I and NbOI₃ two new ternary compounds could be obtained and characterized by means of single crystal x-ray diffraction. Single crystals of the two new quaternary phases KWOI₄ and RbWOI₄ were also prepared and characterized by x-ray

diffraction. NbO_2I crystallizes in a totally new type of structure. This NbO_2I -type is fitting very well into the structure systematics of existing oxidehalides of transition metals.

The structure can be described as consisting of chains of octahedra, whereas the octahedra are sharing corners. The chains, on the other hand, are sharing edges to form layers. Two of these layers form isolated double layers. In this type of structural unit the layers are shifted to each other along the b -axis by half of the edge length of an octahedron (Figure 7.2). As a result, in NbO_2I Niobium shows a rather unusual coordination number of seven.

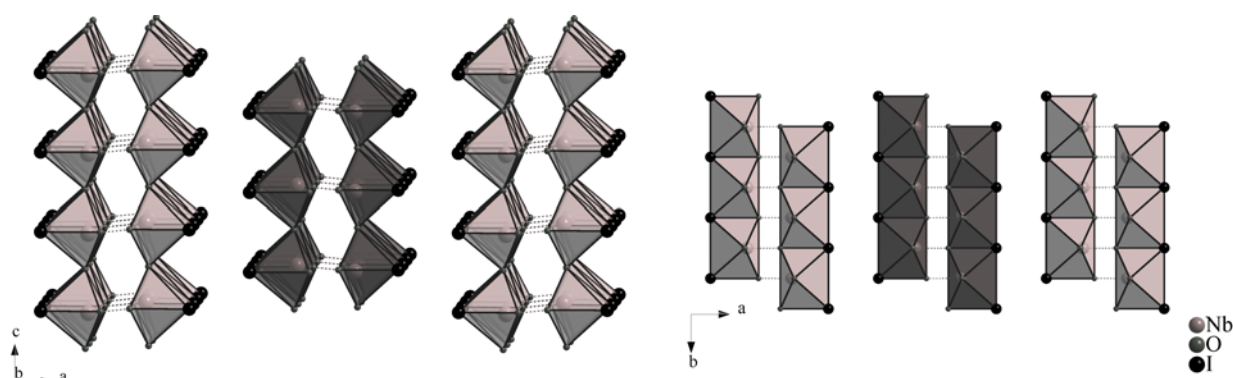


Figure 7.2: Isolated double layers in the NbO_2I structure: perpendicular to the c -axis (left) and along the c -axis (right)

In the new structure type of NbOI_3 as well as in the well known structure type of NbOCl_3 chains of $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{I}_6$ double octahedra, which are interconnected by corners, are the dominating structural motive (Figure 7.3). The respective chains are parallel to each other in NbOI_3 , whereas they are twisted to each other by 90° in NbOCl_3 .

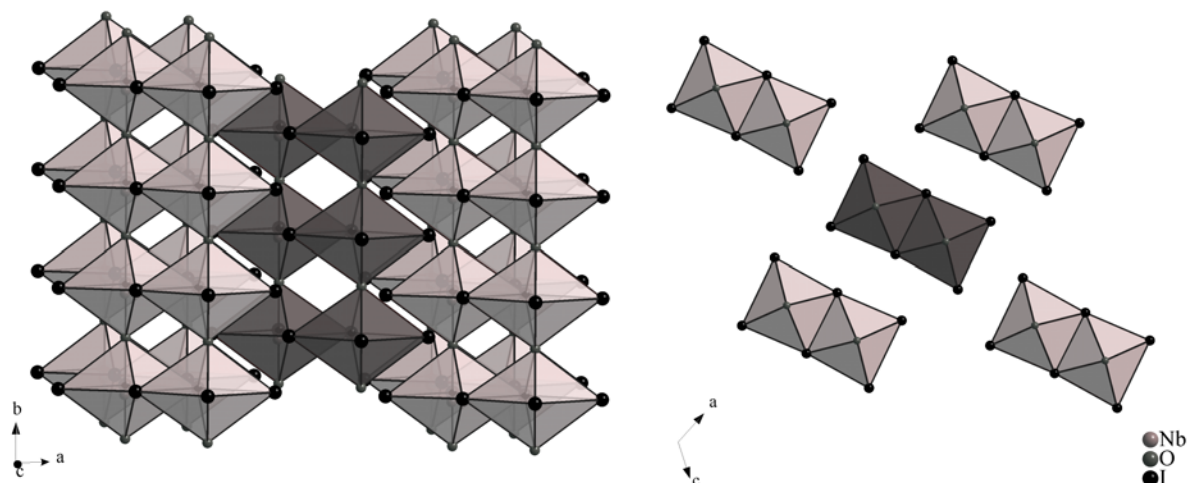


Figure 7.3: Arrangement of the chains of $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{I}_6$ double octahedra in the NbOI_3 structure: perpendicular to the b -axis (left) and along the b -axis (right)

The structure of the two quarternary compounds KWOI_4 and RbWOI_4 can be described as a distorted and filled variant of the WOCl_4 structure type. In both structures types the octahedra are interconnected by oxygen to form isolated chains. However, unlike in WOCl_4 , the neighbouring WO_2I_4 octahedra in KWOI_4 and RbWOI_4 , respectively, are rotated against each other by 45° . The alkali metals are located in the voids between the chains.

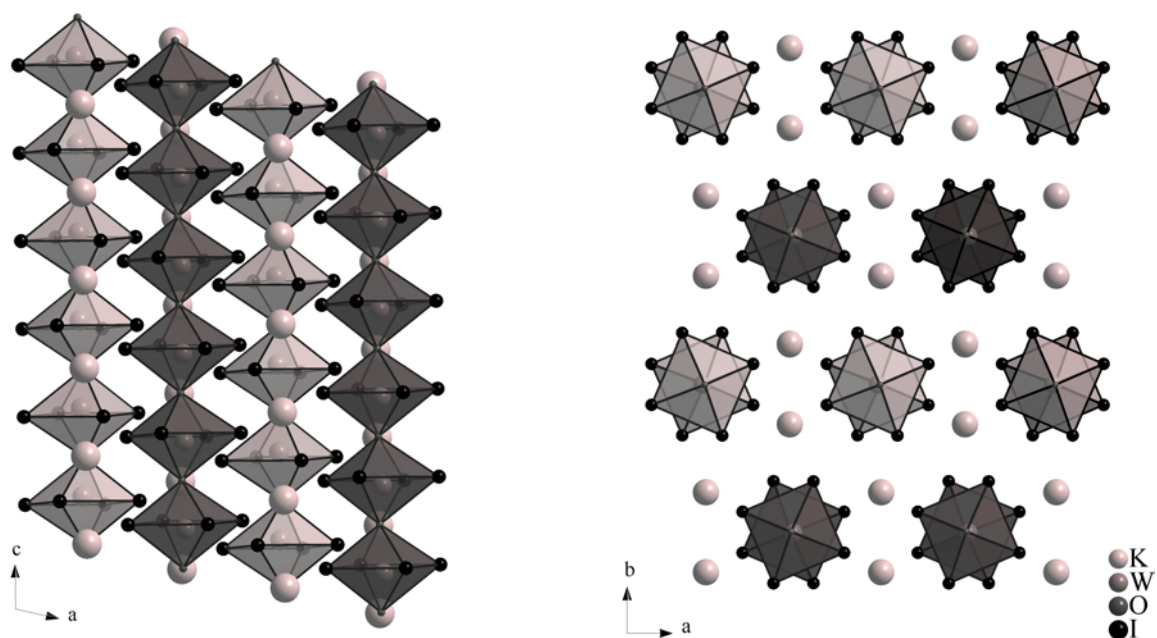


Figure 7.4: Arrangement of the isolated chains in the AWOI_4 structure in KWOI_4 : along the b -axis (left) and perpendicular to the ab -plane (right)

8 Outlook

To provide a deeper inside look into the binding situation of the transition metals in enneahalogenodimetallates not solely from the geometrical point of view more physical measurements need to be conducted. First orientating examinations were already carried out. The compounds of vanadium are of special interest since only a few vanadium(III)-compounds are described.

Furthermore the experimental studies should be complemented by theoretical considerations, e.g. methods for the calculation of lattice energies (MAPLE^[183]) and band structure calculations (LMTO^[184]).

For the continuation of this work, another aspect is the synthesis of additional enneahalogenodimetallates. This would fill the present data voids and would lead to complete sets of compounds, in which the situation concerning the metal-metal interactions can be compared. Particularly the unexpected symmetry reduction of the compounds $K_3Ti_2Cl_9$ and $K_3Ti_2Br_9$ are of interest here.

It is worthwhile to further characterise the newly synthesised ternary and quaternary oxohalides by physical measurements, e.g. by vibrational spectroscopy and magnetic measurements. In addition, still unknown compounds as well as new structure types of oxohalides should be accessible by variation of educts, initial weight and reaction parameters. With the received data it should be possible to furthermore complete the existing structural systematics of transition metal oxohalides.

9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Hillebrecht, Dissertation, Universität Freiburg, **1991**.
- [2] L. F. Dahl, T.-J. Chiang, P. W. Seabaugh, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1236.
- [3] G. A. Health, D. G. Humphrey, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 672.
- [4] H. Huppertz, Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [5] Data Reduction for STADI 4 and IPDS, Stoe, Darmstadt, **2000**.
- [6] Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe, Darmstadt, **2000**.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1997**.
- [8] H. Adamsky, AMOX, Theoretische Chemie, Universität Düsseldorf, **1994**.
- [9] R. Stranger, I. E. Grey, I. C. Madsen, P. W. Smith, *J. Solid State Chem.* **1987**, 69(1), 162-170.
- [10] F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6 (1), 161-172.
- [11] I. Bonn, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1998**.
- [12] P. D. W. Boyd, P. W. Smith, A. G. Wedd, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22(3), 653-658.
- [13] B. Leuenberger, B. Briat, J. C. Canit, *Inorg. Chem.* **1991**, 593, 90-98.
- [14] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York, **1995**.
- [15] P. C. Crouch, G. W. Fowles, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 972-976.
- [16] R. Saillant, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1968**, 7(8), 1606-1611.
- [17] I. W. Johnstone, K. J. Maxwell, K. W. H. Stevens, *J. Phys. C* **1981**, 14(9), 1297-1312.
- [18] H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 4. Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1990**.
- [19] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [20] B. Schröder, J. Rudolph, Physikalische Methoden in der Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**.
- [21] O. Olsson, Dissertation, Universität Upsala, **1914**.
- [22] J. M. Dance, J. Mur, J. Darriet, P. Hagenmüller, *J. Solid. State. Chem.* **1986**, 63, 446-451.
- [23] J. L. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 199-202.
- [24] K. Kihara, T. Sudo, *Z. Kristallogr.* **1971**, 134, 155-158.
- [25] O. G. Gromov, L. A. Kamenskaya, V. T. Kalinnikov, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, 32(1), 242-247.
- [26] L. P. Belorukova, I. I. Kozhina, A. I. Efimov, *Khim.* **1975**, 3, 80-83.
- [27] N. Y. Fedorov, E. S. Petrov, *Ser. Khim. Nauk* **1969**, 5, 47-52.

- [28] G. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20(8), 2627-2631.
- [29] N. Y. Fedorov, E. S. Petrov, T. I. Samsonova, *Ser. Khim. Nauk* **1967**, 2, 164-168.
- [30] A. G. Krokhina, A. P. Andrachnikova, A. B. Strekachinskii, V. A. Krokhin, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, 25(6), 1624-1629.
- [31] G. Meyer, A. Schoenemund, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15(1), 89-94.
- [32] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, T. P. McMullen, D. R. Torgeson, R. G. Barnes, *Inorg. Chem.* **1980**, 19(1), 129-134.
- [33] E. Chassaing, F. Basile, G. Lortioir, *Fr. Ann. Cim.* **1997**, 4(4), 295-303.
- [34] A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, I. I. Kozhina, E. N. Ryabov, *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43(4), 1008-1010.
- [35] I. V. Vasil'kova, I. I. Kozhina, E. N. Ryabov, A. V. Storonkin, *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, 44(11), 2854-2856.
- [36] D. V. Korol'kov, I. A. Efimov, *Probl. Sovrem. Khim. Koord. Soedin.* **1966**, 1, 215-247.
- [37] A. Stebler, B. Leuenberger, H. U. Guedel, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 377-385.
- [38] I. I. Kozhina, D. V. Korol'kov, *Zh. Strukt. Khim.* **1965**, 6(1), 97-103.
- [39] T. Gloger, D. Hinz, G. Meyer, A. Lachgar, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211(11), 821.
- [40] G. J. Wessel, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 466-468.
- [41] A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, I. I. Kozhina, Y. A. Fedorov, *Zh. Fiz. Khim.* **1967**, 41(3), 698-701.
- [42] B. Leuenberger, B. Briat, J. C. Canit, A. Furrer, P. Fischer, H. U. Guedel, *Inorg. Chem.* **1986**, 25(17), 2930-2935.
- [43] N. V. Galitskii, V. I. Kudryavtsev, E. F. Klyuchnikova, *Sb. Tr. Vses. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Titana* **1972**, 7-8, 15-30.
- [44] I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24(1), 73-81.
- [45] A. Ferrigato, K. J. Maxwell, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, 51(2), 157-163.
- [46] N. J. Dean, K. J. Maxwell, *Chem. Phys.* **1986**, 106(2), 233-242.
- [47] M. Sassmannshausen, H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627(5), 1071-1076.
- [48] M. Prien, G. Koske, H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620(11), 1943-1946.
- [49] R. A. D. Wentworth, R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, *Inorg. Chem.* **1971**, 10(7), 1453-1457.
- [50] B. Leuenberger, H. U. Guedel, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1986**, 64(1), 90-101.
- [51] S. J. Steinwand, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, 35(24), 7056-7067.
- [52] J. Drozdzyński, K. Kossowski, G. Meyer, I. Müller, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216(2), 179.
- [53] M. P. Hehlen, H. U. Guedel, Q. Shu, S. C. Rand, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104(4), 1232-1244.

- [54] M. A. Aebersold, H. U. Guedel, A. Furrer, H. Blank, *Inorg. Chem.* **1994**, 33(6), 1133-1138.
- [55] M. P. Hehlen, H. U. Guedel, Q. Shu, J. Rai, S. Rai, S. C. Rand, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73(8), 1103-1196.
- [56] G. Meyer, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 503, 126-132.
- [57] D. H. Guthrie, G. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20(4), 1192-1196.
- [58] D. H. Guthrie, *Energy Res. Abstr.* **1982**, 7(8), Abstr. No. 22652.
- [59] A. Broll, H. G. von Schnering, H. Schaefer, *J. Less-Common Metals* **1970**, 22(2), 243-245.
- [60] H. Womelsdorf, H. J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210(8), 609.
- [61] G. E. Kind, Y. Kostikov, N. S. Martynova, M. P. Susarev, *Probl. Sovrem. Khim. Koord. Soedin.* **1978**, 6, 163-169.
- [62] B. D. Yeomans, D. G. Humphrey, G. A. Heath, *J. Chem. Soc.* **1997**, 22, 4153-4166.
- [63] J. E. Greenaway, M. Anthony, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31(3), 497-509.
- [64] D. Appleby, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. A. Zora, C. L. Hussey, J. R. Sanders, T. A. Ryan, *J. Chem. Soc.* **1990**, 6, 1879-1887.
- [65] J. Darriet, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, 18(1), 27-32.
- [66] J. E. Fergusson, R. R. Sherlock, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30(7), 1445-1460.
- [67] V. V. Krylov, N. N. Stepareva, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, 30(11), 2989-2991.
- [68] H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [69] H. Wang, X.-Q. Ran, P.-H. Chen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1995**, 16(11), 1660-1663.
- [70] W. H. Watson, J. Waser, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 689-692.
- [71] Y. Gu, S. Jin, X. Sun, *Wuji Huaxue* **1985**, 1, 161-165.
- [72] C. Brosset, *Mineral. Geol.* **1935**, 12A(4), 8.
- [73] J. L. Hayden, R. A. D. Wentworth, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90(19), 5291-5292.
- [74] D. DeMarco, T. Nimry, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1980**, 19(3), 575-577.
- [75] S. F. Gheller, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, G. David, J. E. McGrady, *Inorg. Chem.* **1994**, 33(18), 3986-3989.
- [76] K. Emerson, J. E. Fergusson, *Proc. Mont. Acad. Sci.* **1983**, 42, 101-105.
- [77] H. J. Steinebach, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 530, 155-162.
- [78] J. E. Fergusson, D. A. Rankin, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36(5), 863-869.
- [79] R. K. Coll, J. E. Jack, B. R. Penfold, D. A. Rankin, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40(12), 2115-2122.
- [80] S. A. Shchukarev, I. L. Perfilova, *Zh. Neorg. Khim.* **1963**, 8(9), 2106-2108.
- [81] A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, E. N. Ryabov, *Khim.* **1973**, 1, 76-79.

- [82] E. N. Ryabov, R. A. Sandler, E. F. Klyuchnikova, L. P. Dorfman, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met.* **1972**, 15(2), 65-67.
- [83] E. N. Ryabov, I. V. Vasil'kova, L. P. Starikova, R. A. Sandler, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.* **1971**, 14(4), 41-43.
- [84] D. S. Abramov, I. V. Vasil'kova, E. N. Ryabov, R. A. Sandler, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.* **1970**, 13(5), 59-62.
- [85] R. A. Sandler, E. N. Ryabov, I. V. Vasil'kova, E. A. Cherepanova, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, 17(11), 3111-3114.
- [86] D. V. Korol'kov, G. N. Kudryashova, *Zh. Neorg. Khim.* **1968**, 13(6), 1626-1629.
- [87] B. Leuenberger, H. U. Guedel, A. Furrer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126(3-4), 255-259.
- [88] B. Leuenberger, H. U. Guedel, *Mol. Phys.* **1984**, 51(1), 1-20.
- [89] S. A. Shchukarev, I. V. Vasil'kova, D. V. Korol'kov, *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, 9(8), 1810-1816.
- [90] S. A. Shchukarev, I. V. Vasil'kova, D. V. Korol'kov, *Zh. Neorg. Khim.* **1963**, 8(8), 1933-1937.
- [91] B. Briat, O. Kahn, I. M. Badarau, *Inorg. Chem.* **1981**, 20(12), 4193-4200.
- [92] E. Chassaing, G. Lucazeau, G. Lorthioir, *Z. All. Anorg. Chem.* **1980**, 468, 235-240.
- [93] C. Dijkgraaf, J. P. C. von Heel, J. P. G. Rousseau, *Nature* **1966**, 211, 185-186.
- [94] M. Drillon, G. Pourroy, J. C. Bernier, R. Georges, *Stud. Inorg. Chem.* **1983**, 3, 585-588.
- [95] O. Kahn, *Mol. Phys.* **1976**, 31(3), 957-961.
- [96] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Pali, B. S. Tsukerblat, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114(3), 1148-1164.
- [97] D. V. Korol'kov, G. N. Kudryashova, *Probl. Sovrem. Khim. Koord. Soedin.* **1970**, 3, 224-234.
- [98] R. Stranger, J. E. Mc Grady, T. Lovell, *Inorg. Chem.* **1998**, 37(26), 6795-6806.
- [99] Y. V. Rakitin, M. V. Eremin, V. T. Kalinnikov, *Russ. J. Coord. Chem.* **1995**, 21(3), 189-192.
- [100] M. Drillon, R. Georges, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1982**, 26(7), 3882-3890.
- [101] A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, Y. A. Fedorov, *Zh. Fiz. Khim.* **1967**, 41(3), 695-698.
- [102] I. V. Kirvousova, I. V. Vasil'kova, M. P. Susarev, *Zh. Prikl. Khim.* **1964**, 37(11), 2348-2353.
- [103] S. A. Shchukarev, I. L. Perfilova, L. N. Garin, *Zh. Neorg. Khim.* **1966**, 11 (6), 1451-1454.
- [104] J. D. Black, J. T. R. Dunsmuir, I. W. Forrest, A. P. Lane, *Inorg. Chem.* **1975**, 14(6), 1257-1262.
- [105] I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22(8), 1627-1635.
- [106] D. H. Leech, D. J. Machin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 15, 1609-1614.

- [107] G. P. Kostikova, M. P. Morozova, Y. P. Kostikov, D. V. Korol'kov, *Teor. Eksp. Khim.* **1974**, 10(1), 69-74.
- [108] N. V. Galitskii, K. P. Minina, G. M. Borisovskaya, *Zh. Neorg. Khim.* **1967**, 12(10), 2626-2634.
- [109] N. V. Galitskii, K. P. Minina, *Sb. Tr. Vses. Nauch. Issled. Proekt. Inst. Titana* **1968**, 2, 121-124.
- [110] C. M. Cook, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 123-127.
- [111] I. V. Vasil'kova, A. I. Efimov, *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, 9(4), 900-904.
- [112] I. V. Vasil'kova, A. I. Efimov, B. Z. Pitirimov, *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, 9(3), 754-755.
- [113] N. J. Dean, K. J. Maxwell, *Mol. Phys.* **1982**, 47(3), 551-563.
- [114] I. V. Vasil'kova, M. P. Susarev, P. S. Shapkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1970**, 15(7), 1845-1848.
- [115] B. Briat, M. F. Russel, J. C. Rivoal, J. P. Chapelle, O. Kahn, *Mol. Phys.* **1977**, 34(5), 1357-1389.
- [116] R. J. Ziegler, W. M. Risen, *Inorg. Chem.* **1972**, 11(11), 2796-2803.
- [117] P. W. Smith, A. G. Wedd, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 14, 2447-2454.
- [118] I. W. Johnstone, B. Briat, D. Lockwood, *Solid State Commun.* **1980**, 35(9), 689-692.
- [119] Y. Inagaki, Y. Ajiro, *Bussei Kenkyu* **2000**, 74(4), 417-426.
- [120] Y. Ajiro, H. Kikuchi, T. Inami, T. Sakakibara, T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, 58(3), 1021-1026.
- [121] B. Leuenberger, H. U. Guedel, J. K. Kjems, D. Petitgrand, *Inorg. Chem.* **1985**, 24(7), 1035-1038.
- [122] J. K. Kjems, D. Petitgrand, R. Feile, B. Leuenberger, H. U. Guedel, *Springer Ser. Solid-State Sci.* **1984**, 54, 189-194.
- [123] L. P. Belorukova, A. I. Efimov, *Khim.* **1997**, 2, 97-99.
- [124] H. U. Guedel, J. Avery, J. P. Dahl, A. E. Hansen, *Understanding Mol. Prop. Symp.* **1986**, 69-83.
- [125] U. Hauser, H. U. Guedel, *Theor. Chim. Acta* **1983**, 62(4), 319-327.
- [126] K. R. Barry, K. J. Maxwell, K. A. Siddiqui, K. W. H. Stevens, *J. Phys. C* **1981**, 14(9), 1281-1295.
- [127] A. C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36(2), 130-132.
- [128] L. Dubicki, Y. Tanabe, *Mol. Phys.* **1977**, 34(6), 1531-1543.
- [129] J. R. Beswick, D. E. Dugdale, *J. Phys. C* **1973**, 6(22), 3326-3340.
- [130] B. Leuenberger, *J. Phys. C* **1986**, 19(21), 4083-4093.
- [131] B. Leuenberger, H. U. Guedel, *J. Phys. C* **1985**, 18(9), 1909-1918.
- [132] N. J. Dean, K. J. Maxwell, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 31-34(2), 563-564.
- [133] I. I. Kozhina, O. B. Panin, *Khim.* **1977**, 2, 147-149.
- [134] I. A. Vasil'kova, O. B. Panin, A. V. Storokin, *Khim.* **1977**, 1, 145-146.

- [135] J. R. Fletcher, S. S. U. Kazmi, K. J. Maxwell, *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4(13), 3639-3659.
- [136] K. J. Maxwell, R. J. Turner, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52(5), 691-698.
- [137] N. J. Dean, K. J. Maxwell, K. W. H. Stevens, R. J. Turner, *J. Phys. C* **1985**, 18(23), 4505-4519.
- [138] B. Leuenberger, H. U. Guedel, R. Feile, J. K. Kjems, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1985**, 31(1), 597-599.
- [139] L. Dubicki, J. Ferguson, B. V. Harrowfield, *Mol. Phys.* **1977**, 34(6), 1545-1561.
- [140] R. Schenker, S. Heer, H. U. Guedel, H. Weihe, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(7), 1482-1488.
- [141] K. J. Maxwell, R. J. Turner, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52(5), 691-698.
- [142] B. Leuenberger, H. U. Guedel, J. K. Kjems, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, 53(1-2), 175-178.
- [143] B. Leuenberger, H. U. Guedel, R. Horne, A. J. van Duyneveldt, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, 49(1-2), 131-136.
- [144] B. Leuenberger, A. Stebler, H. U. Guedel, R. Feile, J. K. Kjems, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1984**, 30(11), 6300-6307.
- [145] B. Leuenberger, H. U. Guedel, R. Feile, J. K. Kjems, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, 28(9), 5368-5370.
- [146] M. Matsuda, T. Yosihama, K. Kakurai, G. Shirane, *JEARI-Review* **2000**, 101.
- [147] Y. Sasago, K. Uchinokura, A. Zheludev, G. Shirane, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, 55(13), 8357-8360.
- [148] B. Leuenberger, H. U. Guedel, A. Furrer, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, 61(1-2), 193-197.
- [149] B. Leuenberger, H. U. Guedel, P. Fischer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, 33(9), 6375-6382.
- [150] B. Leuenberger, H. U. Guedel, P. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55(27), 2983-2986.
- [151] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [152] H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 359-360.
- [153] A. Wiss, H. Witte, *Kristallstruktur und chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, 329-334.
- [154] W. Zickelbein, *Dissertation*, Universität Münster, **1978**.
- [155] A. I. Morozov, I. I. Leonova, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, 17(10), 2677-2682.
- [156] E. K. Smirnova, I. V. Vasil'kova, *Zh. Neorg. Khim.* **1967**, 12(10), 566-567.
- [157] A. D. Westland, *Thermochim. Acta* **1985**, 87, 29-35.
- [158] S. M. Horner, R. J. H. Clark, B. Crociani, D. B. Copley, W. W. Horner, F. N. Collier, S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.* **1968**, 7(9), 1859-1863.
- [159] E. A. Alimova, L. P. Polyakova, A. I. Sorokin, *Zashch. Met.* **1988**, 24(6), 998-1001.
- [160] P. W. Smith, R. Stranger, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1269-1280.

- [161] J. E. Fergusson, A. M. Greenaway, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 497-509.
- [162] W. Kuhr, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *584*, 165-172.
- [163] R. Saillant, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*(6), 1226-1229.
- [164] H. L. Schäfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **1980**.
- [165] R. J. H. Clark, M. L. Franks, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2691-2697.
- [166] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 157-166.
- [167] M. Stöbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 488-491.
- [168] H. Hillebrecht, P. Schmidt, H. Rotter, G. Thiele, P. Zoennchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. Magonov, M. Whangbo, *J. of Alloys Compd.* **1997**, *246*, 70-79.
- [169] M. D. Lind, *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 1058-1062.
- [170] I. Abrahams, J. L. Nowinski, P. G. Bruce, V. C. Gibson, *J. Solid. State. Chem.* **1993**, *102*, 140-145.
- [171] G. Ferguson, M. Mercer, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *16*, 2415-2418.
- [172] K. Kato, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 764-767.
- [173] R. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 871-880.
- [174] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 903-911.
- [175] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 31-46.
- [176] J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1978**, *61*, 79-82.
- [177] N. I. Giricheva, G. V. Girichev, *Zh. Fiz. Khim.* **1999**, *73*(3), 442-444.
- [178] C. O. Schulz, F. E. Stafford, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*(13), 4686-4688.
- [179] N. I. Giricheva, G. V. Girichev, *J. Mol. Struct.* **1999**, *484*(1-3), 1-9.
- [180] H. Schäfer, R. Gerken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *317*, 105-112.
- [181] S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 842-844.
- [182] U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 93-104.
- [183] R. Hübenthal, *MAPLE, Program for Calculation of the Madelung Part of Lattice Energy*, University of Gießen, Germany, **1993**.
- [184] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**.
- [185] M. Prien, H. J. Seifert, *Inorg. Chem.* **1995**, *45*(3), 349-358.
- [186] M. T. Kovařnechan, J. Roziere, D. Mascherpa-Corral, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*(12), 2009-2011.

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ebenso erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 02.04.2003

Sebastian Hartwig.